

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA  
DE ALIMENTOS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

***PROPOSTA DE MODELAGEM TRANSIENTE PARA A  
CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS – EXPERIMENTOS  
CINÉTICOS E SIMULAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL***

CRISTIANA GOMES DE OLIVEIRA

Engenheira Química - FURB

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de *Mestre em Engenharia Química*.

Orientador: Prof. Dr. Luismar Marques Porto.

FLORIANÓPOLIS, 20 DE FEVEREIRO DE 2001

SC-BRASIL

***PROPOSTA DE MODELAGEM TRANSIENTE PARA A  
CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS – EXPERIMENTOS  
CINÉTICOS E SIMULAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL***

Por

**CRISTIANA GOMES DE OLIVEIRA**

Dissertação julgada para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área e concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Luismar Marques Porto  
**Orientador**

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Selene M. <sup>a</sup> Guelli Ulson de Souza  
**Coordenadora do CPGENQ**

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Luismar Marques Porto (EQA – UFSC) - Presidente  
Prof. Dr. Flavio Faria de Moraes (UEM) – Membro Externo  
Prof. Dr. Antônio André Chivanga Barros (FURB) – Membro Externo  
Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto (EQA – UFSC) – Membro Interno  
Prof. Dr. Dachamir Hotza (UFSC) – Membro Interno

**FLORIANÓPOLIS, 20 DE FEVEREIRO DE 2001**  
**SC-BRASIL**

*“Sucesso é uma questão de não desistir,  
e fracasso é uma questão de desistir  
cedo demais.”*

*Walter Burke*

*Ao meu esposo, Diego Dal’Molin, com  
todo o meu amor...*

## ***AGRADECIMENTOS***

Meus sinceros agradecimentos àqueles que em mim depositaram confiança e contribuíram para a realização deste trabalho:

Em especial ao meu professor, orientador e grande amigo, Prof. Dr. Luismar Marques Porto, por todo o seu incentivo e dedicação, por muito contribuir em meu crescimento profissional e pessoal, disponibilizando valiosos momentos de discussão e reflexão, e principalmente, pelo carinho e amizade.

Ao meu ex-orientador e amigo, Prof. Dr. Antônio André Chivanga Barros, pelo incentivo e por sua participação na banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Flavio Faria de Moraes, Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto e Prof. Dr. Dachamir Hotza, por participarem da banca examinadora, contribuindo para o enriquecimento deste trabalho.

À equipe técnica da refinaria de óleos vegetais (Santista Alimentos/Gaspar-SC), e em especial ao Engenheiro Luiz César Santos, pelos esclarecimentos que muito contribuíram neste trabalho.

Aos colegas de trabalho Edson Luiz Foletto, Carlos Darlan Duarte de Souza, Carlos Cezar Almeida Alves, Claudia Zardo e Hiana Milanez, pelo apoio e contribuição, e principalmente, pela amizade.

À Coordenadoria de Pós-Graduação em Engenharia Química, à Prof. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e ao colega Edilson, pelo apoio e carinho.

A todos os professores da Pós-Graduação em Engenharia Química.

Ao professor Ricardo Machado, pelos momentos de discussão e principalmente pelo carinho e amizade.

A CAPES, órgão financiador que incentiva o desenvolvimento de pesquisas no Brasil.

Aos meus caros colegas de turma do mestrado, por me apoiarem e principalmente pelo companheirismo, sendo em todos os momentos uma turma de verdade. Meus queridos e inesquecíveis colegas: Audrei, Alexandra, Jean, Márcio, Marcos, Mires, Ricardo e Cláudia.

Ao meu grande e querido amigo Ricardo Wissmann Alves, pelo companheirismo, por despertar tanta alegria, oferecendo sempre conforto nas horas mais difíceis.

À minha querida e inesquecível amiga, Cláudia T. Kniess, por me oferecer todo amor e carinho, por estar tão presente em minha vida, me fazendo acreditar que o fardo torna-se leve, quando temos amigos de verdade.

À minha querida amiga Cintia Marangoni, por todos estes anos de amizade e confiança, pelo imenso carinho, pela segurança, por toda a sua atenção e pelo apoio nos momentos mais difíceis. À minha querida amiga Vivian Alexandra Krauss, pelo companheirismo, pelas valiosas discussões que contribuíram neste trabalho, pelo grande apoio, carinho e amizade. Vocês foram minha família...

Aos meus sogros Eunice T. Dal'Molin e Juarez E. Dal'Molin, que tanto me apoiaram durante esta caminhada, oferecendo-me carinho e amizade.

À minha avó, Ana Correia Gomes (*in memorian*), que mesmo não tendo a mesma oportunidade, sempre me deu grande apoio e incentivo, acreditando e torcendo pelo meu sucesso nos estudos.

Aos meus queridos avós, Moisés Caetano de Oliveira e Anair C. de Oliveira, que muito me apoiaram para no início desta etapa, sendo como meus pais no momento em que mais precisei.

Ao meu pai e melhor amigo, Amós Caetano de Oliveira, por sempre me apoiar, oferecendo-me a oportunidade do conhecimento desde tão cedo, pelo seu imenso amor, por estar tão presente em minha vida.

À minha mãe e grande amiga, Terezinha Gomes de Oliveira que me ensinou desde cedo a importância dos estudos, me apoiando em todas as horas, dedicando todo o seu amor que tanto foi alívio nas horas difíceis.

Ao meu irmão e amigo, Paulo Fernando Gomes de Oliveira, por me alegrar em todos os momentos, pelo carinho e atenção, por todo o seu amor, por ser o meu irmão de sangue e de coração.

Em especial ao meu noivo, pelo seu amor, pelo seu apoio e incentivo, pela paciência, por estar sempre ao meu lado, por fazer parte da minha vida.

A Deus, digno de toda a honra e louvor, por ser minha fortaleza e meu escudo nos momentos difíceis, por ser meu mais e fiel amigo de todas as horas, a Ele, minha eterna gratidão.

## ***ÍNDICE***

LISTA DE FIGURAS	x i
LISTA DE TABELAS E QUADROS	xv
NOMENCLATURA	xvi
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
 <i><b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....</b></i>	 <i><b>1</b></i>
 <i><b>CAPÍTULO II - OBJETIVOS.....</b></i>	 <i><b>4</b></i>
 <i><b>CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b></i>	 <i><b>6</b></i>
3.1. ÓLEOS E GORDURAS: SUA IMPORTÂNCIA NA ALIMENTAÇÃO.....	6
3.1.1. Ácidos Graxos Essenciais .....	10
3.2. PRINCIPAIS FONTES OLEAGINOSAS E PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS.....	12
3.2.1. Óleo de Soja .....	13
3.2.8. Óleo de Milho .....	18
3.3. A NECESSIDADE DO REFINO DO ÓLEO .....	21
3.4. ETAPAS DO REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	22
3.4.1. Degomagem .....	24
3.4.2. Desacidificação .....	25
3.4.3. Clarificação .....	28
3.4.4. Desodorização.....	38
3.5. PIGMENTOS .....	40
3.5.1. Clorofila e Seus Derivados.....	41



3.5.2. Carotenóides .....	44
3.5.3. Principais Análises de Óleos e Gorduras .....	46
3.6. ADSORVENTES .....	48
3.6.1. Origem e Propriedades das Argilas .....	50
3.7. MECANISMOS DE ADSORÇÃO .....	53
3.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	54
<b><i>CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS .....</i></b>	<b><i>56</i></b>
4.1. APARATO UTILIZADO .....	56
4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	58
4.2.1. Preparação das Amostras de Óleo e Terra .....	58
4.2.2. Coleta e Preparação das Amostras .....	61
4.3. ENSAIOS REALIZADOS .....	64
4.3.1 – Importância da Temperatura de Operação .....	65
4.3.2 – Influência da Percentagem de Adsorvente .....	66
4.3.3 – Influência do Tipo de Adsorvente .....	66
4.3.4. Interferência da Umidade .....	67
4.2.5. Índice de Acidez .....	68
4.2.6. Tratamento dos Dados .....	69
<b><i>CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</i></b>	<b><i>71</i></b>
5.1. CINÉTICA DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS .....	71
5.1.1. Influência da Temperatura .....	73
5.1.2. Influência da Dosagem de Terra .....	76
5.1.3. Influência da Umidade .....	78
5.2. MODELO CINÉTICO DE ADSORÇÃO .....	82
5.2.1. Parâmetros Cinéticos .....	87
<b><i>CAPÍTULO VI – MODELAGEM E SIMULAÇÃO .....</i></b>	<b><i>101</i></b>
6.1. MODELAGEM DO PROCESSO INDUSTRIAL DE CLARIFICAÇÃO .....	101
6.1.1. Modelagem do Vaso Adsorvedor .....	102
6.1.2. Modelagem do Filtro Adsorptivo .....	107

6.2. SIMULAÇÃO DAS ETAPAS DO PROCESSO INDUSTRIAL DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	118
<b><i>CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES .....</i></b>	<b><i>129</i></b>
<b><i>CAPÍTULO VIII - SUGESTÕES .....</i></b>	<b><i>133</i></b>
<b><i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</i></b>	<b><i>135</i></b>
<b><i>ANEXOS .....</i></b>	<b><i>143</i></b>

## ***LISTA DE FIGURAS***

Figura 3.1 -	Triglicerídeo: produto da formação entre uma molécula de glicerol e uma molécula de ácido carboxílico graxo.	8
Figura 3.2 -	Estrutura do triglicerídeo idealizada. R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> são ácidos graxos.	8
Figura 3.3 -	Maiores produtores de soja.	17
Figura 3.4 -	Produção de soja em 1999	17
Figura 3.5 -	Países que plantam sementes de soja transgênica	18
Figura 3.6 -	Fluxograma generalizado do refino do óleo de soja.	23
Figura 3.7 -	Unidade de clarificação de óleo vegetal: processo contínuo.	31
Figura 3.8 -	Filtro de placas verticais (1), conjunto de mangas ou placas (2), constituição de uma placa interiormente (3).	32
Figura 3.9 -	Espectro de absorção da clorofila a e b.	42
Figura 3.10 -	Molécula de clorofila.	42
Figura 3.11 -	Estrutura generalizada de derivados clorofílicos.	43
Figura 3.12 -	Molécula de $\beta$ -caroteno.	45
Figura 3.13 -	Diagrama esquemático da unidade estrutural da esmectita, na forma tridimensional.	51

Figura 4.1-	Aparato utilizado para nos ensaios de clarificação do óleo vegetal.	57
Figura 4.2-	Esquema dos equipamentos utilizados nos ensaios cinéticos. (1) cilindro de nitrogênio; (2) coletor de amostras; (3) termômetro de vidro; (4) manta de aquecimento; (5) adsorvedor; (6) bomba de vácuo; (7) exaustor; (8) agitador mecânico; (9) capela.	58
Figura 4.3 -	Adição da terra: vácuo interrompido com nitrogênio.	60
Figura 4.4 -	Coleta das amostras durante os ensaios de clarificação.	62
Figura 4.5 -	Amostras submetidas ao banho de gelo a fim de interromper a adsorção.	63
Figura 4.6-	Fluxograma do procedimento adotado para a coleta dos dados.	64
Figura 5.1 -	Influência da temperatura durante a clarificação do óleo de soja utilizando 1% de adsorvente comercial Fulmont F180.	74
Figura 5.2 -	Influência da temperatura na remoção de cor utilizando 1% de adsorvente Fulmont F180 (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).	75
Figura 5.3 -	Influência da dosagem de adsorvente durante a clarificação do óleo de soja utilizando adsorvente comercial Fulmont F180.	76
Figura 5.4 -	Influência da dosagem de terra na remoção de cor - T=100 °C, adsorvente Fulmont F180 (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).	77
Figura 5.5 -	Influência da presença de umidade durante a	78

clarificação do óleo de soja utilizando o adsorvente MC20.

Figura 5.6 -	Remoção de cor em função da temperatura - terra MC20 (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro.	80
Figura 5.7 -	Remoção de cor em função da presença de umidade na terra MC20 (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).	81
Figura 5.8 -	Modelo cinético testado para o óleo de soja utilizando 1% de adsorvente Fulmont F180.	87
Figura 5.9 -	Ajuste do modelo cinético testado para o óleo de soja - adsorvente Fulmont F180.	88
Figura 5.10 -	Dependência da constante cinética com a dosagem de terra.	89
Figura 5.11 -	Aumento da acidez em função da dosagem de adsorvente para diferentes tempos de ensaios de clarificação (sistema: óleo de soja/adsorvente Fulmont F 180).	90
Figura 5.12 -	Ajuste do modelo cinético testado para o óleo de soja - adsorvente MC20.	91
Figura 5.13 -	Ajuste do modelo cinético testado para o óleo de soja - adsorvente Tonsil 220FF.	92
Figura 5.14 -	Ajuste do modelo cinético (sistema: óleo de milho e adsorvente Fulmont F 180).	93
Figura 5.15 -	Energia de ativação (sistema: óleo de soja e adsorvente Fulmont F 180).	94
Figura 5.16 -	Energia de ativação (sistema: óleo de soja e adsorvente MC20).	95

Figura 5.17 –	Energia de Ativação (sistema: óleo de milho e adsorvente Fulmont F180).	96
Figura 5.18 –	Relação entre o fator de efetividade e o módulo de Thiele, indicando a etapa controladora do processo.	98
Figura 6.1 -	Esquema do tanque onde ocorre o processo de despigmentação do óleo vegetal.	102
Figura 6.2 -	Esquema do bolo adsorptivo formado nas placas do filtro.	109
Figura 6.3 -	Formação da torta na placa do filtro.	113
Figura 6.4 -	Simulação das etapas de clarificação do óleo de soja utilizando terra Fulmont F180.	123
Figura 6.5 -	Simulação das etapas de clarificação do óleo de soja no tanque e no filtro (1% terra Fulmont F180 ,100 °C, vazão de alimentação do filtro: 3000 kg/h).	125
Figura 6.6 –	Simulação da clarificação do óleo de soja no tanque e no filtro utilizando 1% terra Fulmont F180 e operando 100 °C.	126

## ***LISTA DE TABELAS E QUADROS***

Tabela 3.1 -	Composição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras(% sobre o total de ácidos graxos).	9
Tabela 3.2 -	Principais vegetais oleaginosos e seu respectivo conteúdo de óleo.	12
Tabela 3.3 -	Propriedades físicas do óleo de soja.	15
Tabela 3.4 -	Composição do óleo de soja.	16
Tabela 3.5 -	Composição do grão de milho (base seca).	19
Tabela 3.6 -	Composição do óleo de milho.	20
Tabela 3.7 -	Solução de NaOH expressa em grau Baumé (°Be)- % da solução de NaOH = g de soluçãoNaOH/100g de óleo.	27
Tabela 3.8 -	Dosagem de adsorvente utilizado para cada tipo de óleo.	34
Tabela 3.9 -	Tipos de desodorizadores.	40
Tabela 3.10 -	Derivados clorofílicos.	43
Tabela 3.11-	Faixa de absorção de luz dos principais pigmentos encontrados nos vegetais.	46
Tabela 3.12 -	Métodos oficiais para a análise de óleos e gorduras.	47
Tabela 3.13 -	Propriedades dos adsorventes utilizados na etapa de clarificação de óleos vegetais.	49
Tabela 5.1 -	Análise das amostras de óleo de soja.	72
Tabela 5.2 -	Análise das amostras de óleo de milho.	73
Tabela 5.3 -	Relação entre as constantes e o critério de Weisz-Prater.	99
Quadro I	Conjunto de equações desenvolvidas para a etapa de enchimento do tanque	119
Quadro II	Conjunto de equações desenvolvidas para a etapa de enchimento do tanque	119
Quadro III	Conjunto de equações desenvolvidas para a etapa de efeito prensa de clarificação no filtro	121

## ***NOMENCLATURA***

$a_o$	atividade inicial do adsorvente (adimensional)
$a$	atividade do adsorvente em um dado instante $t$ (adimensional)
$A$	área do tanque ( $m^2$ )
$A$	área do do filtro ( $m^2$ )
$c_o$	concentração molar de pigmento inicial na corrente de óleo que entra no leito (mol de pigmento/kg de óleo)
$c$	concentração molar de pigmento no óleo que sai do leito (mol de pigmento/kg de óleo)
$C_{WP}$	critério de Weisz-Prater (adimensional)
$D_e$	Difusividade efetiva ( $m^2/min$ )
$x$	concentração mássica de pigmento no óleo que sai do leito (kg de pigmento/kg de óleo)
$k_a$	constante cinética de adsorção ( $kg_{óleo} \cdot moles^{-1}_{sítios} h^{-1}$ )
$k_d$	constante cinética de desativação dos sítios ( $kg_{óleo} \cdot mol^{-1}_{pigmento} \cdot h^{-1}$ )
$k'_a$	constante cinética de adsorção ( $kg_{óleo} \cdot moles^{-1}_{sítios} h^{-1}$ )
$k'_d$	constante cinética de desativação dos sítios ( $m^3_{óleo} \cdot mol^{-1}_{pigmento} \cdot h^{-1}$ )
$k_2$	constante cinética do modelo ( $min^{-1}$ ) ( $kg_{óleo} \cdot mol^{-1}_{pigmento} \cdot h^{-1}$ )
$k$	constante cinética do modelo de Brimberg ( $min^{-1}$ )



$k'$	produto entre a constante cinética de adsorção, $k_a$ e a concentração inicial de sítios ativos ( $\text{m}^3_{\text{óleo}}.\text{kg}_{\text{terra}}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$L_f$	espessura final da torta depois de um determinado tempo de filtração (m)
$L_t$	espessura da torta (m)
$M$	massa de óleo (kg)
$\dot{m}$	vazão mássica de óleo que sai do leito (kg/h)
$\dot{m}_o$	vazão mássica de óleo que entra no leito (kg/h)
$\dot{m}_p$	vazão mássica da pasta (mistura) (kg/h)
$N$	número de moles de pigmento (mol)
$n_{so}$	moles de sítios inicial /kg de sólido
$n_s$	moles de sítios /kg de sólido
$PM$	Peso molecular da clorofila a: 893,50 (kg de pigmento/mol de pigmento)
$r_a$	velocidade de adsorção do pigmento ( $\text{mol}_{\text{pig}}.\text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )
$r_d$	velocidade de desativação do adsorvente ( $\text{mol}_{\text{sítios}}.\text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )
$V$	volume de óleo ( $\text{m}^3$ )
$V_c$	volume de controle na torta = $A \Delta z$ ( $\text{m}^3$ )
$W$	massa de sólido (kg)
$\dot{w}$	vazão mássica de terra que sai do leito (kg/h)
$\dot{w}_o$	vazão mássica de terra que entra no leito ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$x$	concentração mássica de pigmento (kg de pigmento/kg de óleo)
$\phi$	módulo de Thiele (adimensional)
$\gamma_l$	fração mássica de óleo (kg de óleo/kg total)
$\gamma_{lo}$	fração mássica de óleo que entra – corrente pura (kg de óleo/kg óleo = 1)

$\gamma_{lp}$	fração mássica de óleo na pasta (kg de óleo/kg pasta)
$\gamma_t$	fração mássica de líquido na torta (kg de óleo/ kg de torta)
$\gamma_s$	fração mássica de terra (kg de sólido/kg total)
$\gamma_{so}$	fração mássica de terra que entra – corrente pura (kg de terra/kg terra=1)
$\gamma_{sp}$	fração mássica de terra na pasta (kg de sólido/kg pasta)
$\gamma_{st}$	fração mássica de sólido na torta (kg de sólido/ kg de torta)
$\eta$	fator de efetividade (adimensional)
$\rho_l$	massa específica do óleo (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_s$	massa específica do sólido (kg/m <sup>3</sup> )
$\psi$	concentração de pigmento adimensionalizada (C/C <sub>o</sub> )

## ***RESUMO***

Assim como em muitos setores, a refinaria de óleos tem se adaptado às exigências do mercado através de técnicas apropriadas para manter a qualidade de seus produtos. Sendo assim, o refinamento do óleo é indispensável para que o mesmo adquira características desejáveis para o seu consumo. Dentre as etapas de refino, destaca-se o processo de clarificação, que é responsável pela retirada de impurezas que conferem cor e instabilidade ao óleo, o qual se dá através de adsorção, utilizando-se argilas ativadas como adsorventes. A fim de explorar esta etapa e prever melhores condições operacionais dos equipamentos envolvidos, e preencher a lacuna de dados cinéticos na literatura, foram realizados ensaios de clarificação dos óleos de soja e milho, por estes despertarem interesse das refinarias da região. Com isto, propõe-se um modelo cinético baseado na aplicação de uma nova abordagem (desativação catalítica) ao processo de adsorção de óleos vegetais, considerando como uma etapa irreversível, fazendo-se analogia entre os sítios envenenados irreversivelmente com o processo de adsorção. Utilizou-se como adsorventes duas argilas comerciais e uma argila preparada em laboratório (designada MC20) para a clarificação do óleo de soja, e uma argila comercial para a clarificação do óleo de milho. As energias de ativação encontradas a partir da equação de Arrhenius para os sistemas óleo de soja/argila comercial, óleo de soja/argila MC20 e óleo de milho/argila comercial foram 75 kJ/mol, 78kJ/mol e 52 kJ/mol respectivamente. Obtendo-se os parâmetros cinéticos do modelo, desenvolveu-se a modelagem dos equipamentos envolvidos nas etapas referentes ao processo industrial de clarificação de óleos vegetais comestíveis a qual foi avaliada através de simulação matemática.

## ***ABSTRACT***

As well as in many industrial areas, oil refinery has been adapted to the market through appropriate techniques to keep on the quality of its products. Therefore, the oil refining is indispensable to acquire desirable characteristics for the consumption. Among the steps of refine, the bleaching process is responsible for the removal of impurities that give color and instability to the oil, which happens through adsorption, using activated earth as adsorbents. In order to explore the bleaching process and foresee better operational conditions of the involved equipment, and to fill the lack of kinetic data in the literature, bleaching experiments in the soy and corn oils were performed, because these oils are of interest of the refineries in the region. Thus, a kinetic model was proposed based on the application of the broaching used in catalytic deactivation to the process of vegetable oils adsorption, considering an irreversible step, making an analogy among the irreversible poisoned sites with the adsorption process. Two commercial earths and an earth prepared in the laboratory (designated MC20) were used as adsorbents for the bleaching of the soybean oil, and a commercial earth for the bleaching of the corn oil. The activation energies found from the Arrhenius equation to soybean oil/commercial earth, soybean oil/earth MC20 and corn oil/commercial earth systems were 75 kJ/mol, 78 kJ/mol and 52 kJ/mol respectively. From the kinetic parameters obtained of the model, was performed the modeling of the involved equipment in the steps referring to the bleaching industrial process of the edible vegetable oils which was evaluated through mathematical simulation.

## ***CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO***

A expansão do uso de óleos vegetais no Brasil aconteceu nos anos 70, principalmente com o óleo de soja, com o interesse crescente da indústria refinadora de óleos e demanda do mercado internacional. Desde então, as indústrias de óleos vegetais vêm se fortalecendo com tecnologias de processamento que conferem ao óleo características apropriadas para o consumo humano. Atualmente, a Região Sul do Brasil, detém 58% da capacidade instalada de processamento de oleaginosas.

O mercado torna-se cada vez mais exigente no que se refere à padronização e qualidade dos produtos, e este panorama não é diferente para as refinadoras de óleos. Ao contrário, sua atenção vem aumentando, principalmente depois dos óleos serem apresentados ao consumidor em embalagens transparentes, o que exige uma apresentação padronizada de cor para a boa aceitação do produto. Diante deste contexto, a clarificação do óleo torna-se uma das etapas mais importantes do refino de óleos vegetais, tendo o papel fundamental de eliminar as substâncias que conferem cor e instabilidade ao óleo. Nesta etapa, a despigmentação do

óleo se dá através da adsorção dos pigmentos, utilizando-se argilas ativadas com ácido como adsorventes.

A etapa de clarificação de óleos vegetais tem sido pouco explorada no que se refere a modelos que interpretem o fenômeno. Verificou-se que a literatura pouco elucida sobre o assunto, restringindo-se a alguns modelos de adsorção, em geral através de isotermas de adsorção, referindo-se, portanto, a dados de equilíbrio (TOPALLAR, 1998a). A isoterma de Freundlich tem sido a mais utilizada, o que é bastante questionável, uma vez que esta equação empírica descreve a adsorção reversível, e a despigmentação de óleos vegetais através de terras adsorventes trata de um processo irreversível (PROCTOR e TORO-VAZQUEZ, 1996).

Existem poucos trabalhos na literatura que abordam a cinética de clarificação de óleos vegetais refletindo-se em uma grande carência de dados cinéticos. Alguns autores (TOPALLAR, 1998b; ZANOTTA, 1999) têm utilizado para a avaliação cinética de clarificação de óleos vegetais um modelo proposto por BRIMBERG em 1982 ou modelos estatísticos (ZANOTTA, 1999; FERRERA-DIAS *et al.*, 2000). Após algumas investigações, verificou-se que o mesmo torna-se limitado quando propósito é a avaliação de um processo industrial.

Diante deste contexto, este trabalho propõe a modelagem e simulação do processo de clarificação de óleos vegetais a fim de explorar as etapas envolvidas durante o processo, buscando um maior entendimento e melhoramento do aproveitamento industrial durante esta etapa de refino. Para tal, propõe-se um modelo cinético fundamentado em princípios simples de processos químicos, o qual foi ajustado a partir de dados cinéticos adquiridos através de ensaios de clarificação dos óleos de soja e milho, realizados em laboratório, pois estes óleos despertam um maior interesse por parte das refinarias da região. Através da simplificação do problema, e evitando mecanismos complexos de adsorção, conforme sugerido por

LEVENSPIEL (1999), buscou-se reduzir ao máximo o número de parâmetros cinéticos do modelo, desprezando-se parâmetros cujo grau de incerteza seja da mesma ordem de grandeza da dispersão dos valores medidos.

## ***CAPÍTULO II - OBJETIVOS***

Este trabalho pretende contribuir para os estudos de refino de óleos vegetais e desenvolvimento de novos adsorventes.

Como objetivos específicos temos:

- Propor um modelo cinético de adsorção de substâncias que conferem cor ao óleo que seja compatível com os dados experimentais obtidos em laboratório;
- Avaliar as etapas referentes ao processo de clarificação de óleos vegetais comestíveis, através de simulação matemática;
- Obter experimentalmente parâmetros cinéticos de adsorção de pigmentos para óleos de soja e milho utilizando-se diferentes adsorventes;



- Através da modelagem que este trabalho propõe, explorar fenômenos pouco conhecidos através de simulações das etapas do processo, como o efeito prensa, conhecido como a adsorção adicional de pigmentos que ocorre durante a etapa de filtração do óleo.

## ***CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura abordando aspectos de interesse que motivam estudos sobre o processamento de óleos vegetais comestíveis, destacando a etapa de clarificação do óleo e sua importância frente a temas correlatos e de interesse para a indústria de refino.

### ***3.1. ÓLEOS E GORDURAS: SUA IMPORTÂNCIA NA ALIMENTAÇÃO***

Existe uma opinião generalizada de que há uma relação entre o modo de alimentação e o aumento de doenças do coração e das vias circulatórias. Parece que a quantidade e a qualidade do tipo de gorduras consumidas têm uma importância real.

A ingestão de gorduras saturadas, tais como a de coco, da manteiga ou dos óleos industrialmente “endurecidos” (transformados do estado líquido para semi-sólido através do processo de hidrogenação), podem aumentar o nível de colesterol do sangue de acordo com a opinião de muitos especialistas, e promover a arteriosclerose dos vasos sangüíneos (SCHURGERS *et al.*, 1999). Do contrário, óleos contendo alta quantidade de poliinsaturados, como o de soja, de arroz, de girassol, de milho, etc, e de algumas margarinas especialmente preparadas com alto teor de ácidos graxos poliinsaturados, reduzem o nível de colesterol do sangue, exercendo influência benéfica nas alterações vasculares (HOUGHTON *et al.*, 1964; REUTER e HERRMAN, 1982; WILSON *et al.*, 2000).

As gorduras têm importantes funções no organismo vivo e as principais são:

- Fornecer energia à biossíntese (que varia de 38 a 39 kJ por grama de gordura);
- Transportar agentes químicos orgânicos solúveis em óleo: os ácidos graxos essenciais, as vitaminas e os hormônios óleo-solúveis.

A diferença básica entre óleos e gorduras está no ponto de fusão. Os óleos são líquidos, enquanto que as gorduras são sólidas a temperatura ambiente. Óleos e gorduras são ésteres; produtos da reação entre o glicerol e um ácido carboxílico graxo (Figura 3.1), isto é, ácidos de cadeias longas (POTTER, 1978; UIEARA, 2000).

A molécula base dos óleos e gorduras é o triglicerídeo (Figura 3.2). Sob o ponto de vista de sua origem, diferencia-se o de origem animal e o de origem vegetal. Esta diferença porém, é somente etiológica, pois quimicamente não há entre eles diferença fundamental. Na constituição de todas as gorduras e óleos, participam praticamente os mesmos ácidos



**Tabela 3.1. Composição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras  
(% sobre o total de ácidos graxos).**

<b>ÓLEO- GORDURA</b>	<b>ácidos graxos saturados</b>	<b>ácidos graxos mono- insaturados</b>	<b>ácidos graxos di-insaturados</b>	<b>ácidos graxos poli- insaturados</b>
<b>Gordura de coco</b>	80-85	7-10	2-8	0
<b>Manteiga</b>	56-70	20-30	2-4	0
<b>Banha de porco</b>	30-40	45-55	5-15	0
<b>Óleo de oliva</b>	9-11	84-86	4-7	1
<b>Óleo de amendoim</b>	17-18	50-68	22-28	0
<b>Óleo de nabo</b>	5-10	70-80	5-10	0
<b>Óleo de algodão</b>	23-27	15-40	50-55	0
<b>Óleo de soja</b>	12-14	22-25	50-55	7
<b>Óleo de milho</b>	10-13	23-30	56-60	1
<b>Óleo de peixe</b>	20-30	20-45	1-7	20-36

Fonte: MORETTO e FETT, 1998.

Tomando por base a composição de ácidos graxos, as gorduras e óleos alimentícios são divididas em quatro grupos principais:

- ⇒ Gorduras com alto teor de ácidos graxos saturados (manteiga, gordura de coco, banha, sebo);
- ⇒ Óleos com alto teor de ácidos graxos mono-insaturados (azeite de oliva, óleo de amendoim e nabo);
- ⇒ Óleos com alto teor de ácidos graxos di-insaturados. Principalmente o ácido linoléico que é conhecido como ácido graxo essencial (como por exemplo, óleos de algodão, milho e soja);
- ⇒ Óleos com alto teor de ácidos graxos poliinsaturados (óleo de peixe, óleo de linhaça).

### ***3.1.1. Ácidos Graxos Essenciais***

O valor alimentício (energético) de todos os ácidos graxos é praticamente o mesmo. Existem, entretanto, entre eles, diferenças quanto ao efeito fisiológico. Alguns dos ácidos graxos insaturados, os chamados ácidos graxos essenciais produzem efeitos especiais no organismo vivo.

Os ácidos graxos essenciais, ao contrário de todos os outros, não podem ser produzidos pelo homem em seu organismo através de metabolismo próprio. Em função destes ácidos graxos não produzidos pelo organismo serem essenciais à vida, os mesmos devem ser administrados através dos alimentos.

O ácido graxo essencial mais conhecido e o mais importante é o ácido linoléico. Este é transformado pelo organismo em ácido araquidônico (quatro vezes mais insaturado, com 20 átomos de carbono em sua cadeia linear). O ácido araquidônico é o ácido graxo verdadeiramente "essencial" para o organismo humano.

As funções fisiológicas dos ácidos graxos essenciais são agregadas pelos organismos aos chamados fosfolipídios. Estes são componentes integrantes da estrutura celular e acima de tudo, das estruturas das partículas sub-celulares, como das mitocôndrias. Na ausência de ácidos graxos essenciais, modifica-se a estrutura das mitocôndrias, o que dificulta o recebimento de energia pelas células.

Os ácidos graxos essenciais apresentam uma estrutura molecular característica que lhes permite a construção da estrutura celular e particularmente na composição das mitocôndrias. Por esta razão, todos os

ácidos graxos essenciais possuem uma configuração especial e característica nos seus átomos de carbono (HOUGHTON, 1964; POTTER, 1978).

As características para sua eficiência, como ácido graxo essencial, conforme sumarizado por MORETTO e FETT (1998) são:

- ⇒ A primeira dupla ligação deve estar no sexto átomo de carbono; quando a contagem inicia-se pelo lado oposto ao radical carboxílico;
- ⇒ Devem possuir pelo menos duas das duplas ligações que, entre si; devem ter a posição de divinilmetano ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ );
- ⇒ Sua configuração deve ser "cis".

É de fundamental importância o conhecimento da qualidade mínima dos ácidos graxos essenciais necessários ao organismo humano. Um sintoma inicial de carência dos ácidos graxos essenciais que em animais é facilmente comprovável é o aparecimento no organismo carente de um estranho ácido graxo três vezes insaturado. Este é identificado, com segurança, em análise sangüínea e chama-se ácido eicosatriênico. O aparecimento do ácido eicosatriênico pode ser explicado pelo esforço do organismo em substituir os ácidos graxos essenciais carentes na alimentação. Ingerindo ácidos graxos essenciais através dos alimentos, seu nível sobe no sangue e nos órgãos internos e, ao mesmo tempo, o nível de ácido eicosatriênico começa a baixar (HOUGHTON *et al.*, 1964; BOBBIO e BOBBIO, 1989; MORETTO e FETT, 1998). Um homem normal, com necessidade energética diária de 2500 kcal (10467 kJ), precisa receber em seus alimentos um mínimo de 2,5 - 2,8 gramas de ácido linoléico (MORETTO e FETT, 1998).

### ***3.2. PRINCIPAIS FONTES OLEAGINOSAS E PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS***

Algumas sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais colocam-se como as mais importantes fontes de óleos, como demonstrado na Tabela 3.2. Neste trabalho, serão abordados objetivamente o óleo de soja e o óleo de milho, por apresentarem aspectos importantes, tanto econômico quanto nutricionais, e ser de interesse da indústria de refino da região.

***Tabela 3.2. Principais vegetais oleaginosos e seu respectivo conteúdo de óleo.***

<b><i>Material oleaginoso</i></b>	<b><i>Conteúdo de óleo(%)</i></b>
Coco	65-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: MORETTO e FETT, 1998.



### ***3.2.1. Óleo de Soja***

A soja (*glycine máxima*), é uma leguminosa domesticada pelos chineses a cerca de cinco mil anos. Sua espécie mais antiga, a soja selvagem, crescia principalmente nas terras baixas e úmidas, nas proximidades dos lagos e rios da China Central. Há três mil anos a soja se espalhou pela Ásia, e a partir de então passou a ser utilizada como alimento. Começou a ser cultivada nos Estados Unidos no início do século XX e logo em seguida houve um rápido crescimento na produção, com o desenvolvimento dos primeiros cultivares comerciais. No Brasil, o grão chegou com os primeiros imigrantes japoneses em 1908, mas foi introduzida oficialmente no Rio Grande do Sul em 1914. Porém, a expansão da soja no Brasil aconteceu nos anos 70, com o interesse crescente da indústria de óleos e demanda do mercado internacional (ABOISSA, 2000).

#### **3.2.1.1. UTILIZAÇÃO DA SOJA**

Atualmente, a soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível.

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo de soja, e tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos, sendo ímpar em suas propriedades e indicado para um vasto número de aplicações.

### Produtos Sólidos

- ⇒ Farinha e granulado;
- ⇒ Proteína Isolada.

### Produto Integral

- ⇒ Soja cozida, semente, brotos de soja, alimento para gado;
- ⇒ Soja vaporizada, manteiga de soja, cereal de soja;
- ⇒ Farinha de soja engordurada;
- ⇒ Soja torrada;
- ⇒ Derivados de soja.

### Produtos Oleaginosos

- ⇒ Óleo Refinado;
- ⇒ Lecitina;
- ⇒ Esteróis;
- ⇒ Ácidos Graxos;
- ⇒ Glicerol.

#### **3.2.1.2. COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS**

ANDERSEN, (1962) cita algumas vantagens quanto ao processamento do óleo de soja:

- ⇒ Apresenta baixa perda quando refinado;

⇒ Apresenta pigmentos termosensíveis que se degradam durante a desodorização, atingindo a cor vermelho muito menor que 1 na escala Lovibond (veja item 3.4.2.1);

⇒ Seus cristais podem ser facilmente filtrados quando parcialmente hidrogenado ou fracionado;

⇒ Possui alto índice de iodo que permite a sua hidrogenação, posteriormente aplicado a uma ampla variedade de produtos;

SONNTAG (1979) e O'BRIEN (1998) apresentam algumas das propriedades físicas do óleo de soja e sua composição (Tabelas 3.3 e 3.4).

**Tabela 3.3. Propriedades físicas do óleo de soja**

Densidade específica a 25°C	0,917 – 0,921
Índice de refração a 25°C	1,470 – 1,476
Índice de iodo	120,0 – 141,0
Número de saponificação	189 – 195
Material insaponificável (%)	1,5 (máx.)

Fonte: SONNTAG, 1979.

**Tabela 3.4. Composição do óleo de soja**

<b>Composição dos ácidos graxos</b>		<b>(%)</b>
Mirístico	C-14:0	0,1
Palmítico	C-16:0	10,6
Palmitoléico	C-16:1	0,1
Margárico	C-17:1	0,1
Esteárico	C-18:0	4,0
Oléico	C-18:1	23,3
Linoléico	C-18:2	53,7
Linolênico	C-18:3	7,6
Araquidônico	C-20:0	0,3
Behênico	C-22:0	0,3

Fonte: O'BRIEN, 1998.

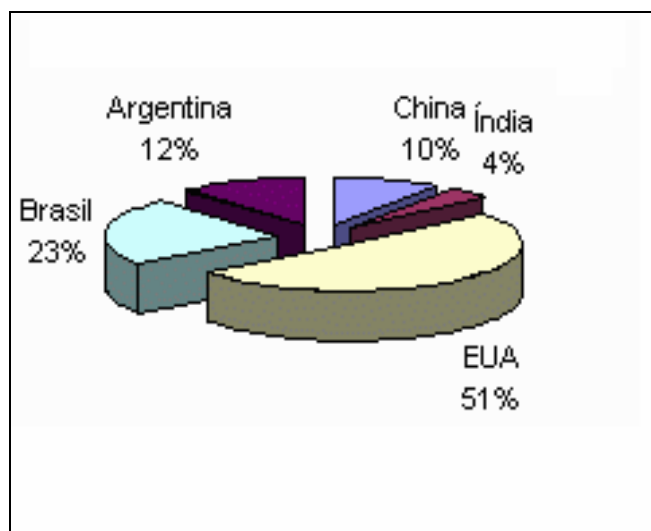
### 3.2.1.3. SOJA: A SEMENTE DE INTERESSE MUNDIAL

A produtividade e o processamento da soja são sem dúvida o reflexo do grande interesse econômico mundial.

O Brasil é responsável por cerca de 20% da produção mundial de soja e é o segundo maior produtor de oleaginosas. O país é o segundo maior exportador mundial de grãos, farelo e óleo de soja (ABIOVE, 2000).

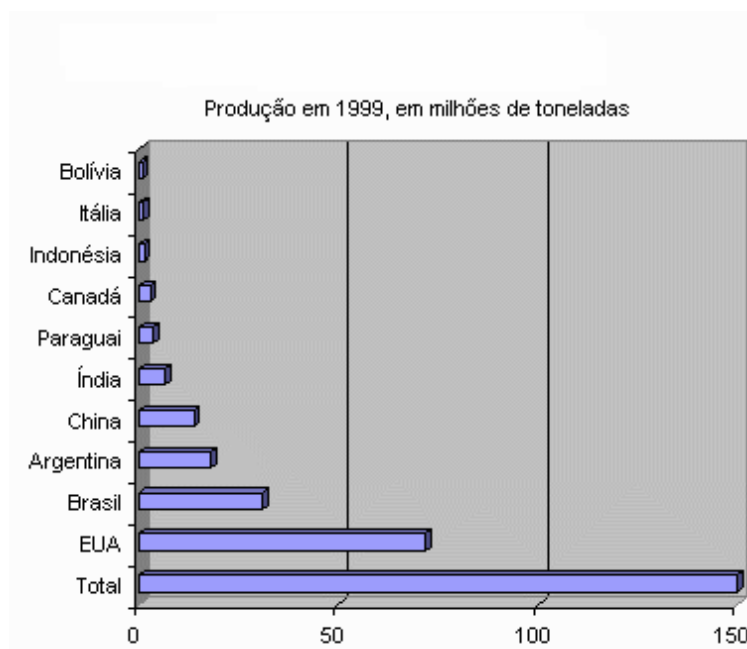
O complexo soja é o principal item do Balanço Comercial Brasileiro, com exportações de US\$ 3,8 bilhões em 1999. Segundo a ABIOVE; a produção de soja deverá crescer 39% até o ano 2005.

As Figuras 3.3, 3.4 e 3.5, mostram o interesse do mercado internacional na produção da soja e a tendência da plantação da semente de soja transgênica, ainda polemizada pela opinião pública.



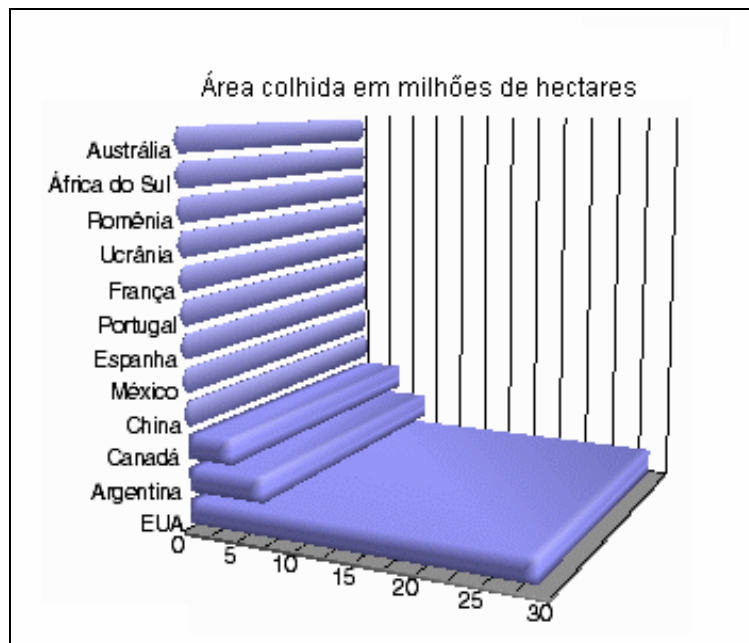
Fonte: Aboissa(2000).

Figura 3.3 – Maiores produtores de soja.



Fonte: Aboissa(2000).

Figura 3.4- Produção de soja em 1999.



Fonte: (Aboissa, 2000, apud Folha de São Paulo-junho/2000).

Figura 3.5 -Países que plantam sementes de soja transgênica.

### 3.2.8. Óleo de Milho

O milho (*Zea mays L.*), é uma planta que pertence à família das gramíneas, e é provavelmente originário da área central do México, onde há evidências arqueológicas da sua existência datadas de 5000 a.C. Tolerante a várias condições de ambiente, o milho tem se adaptado a diferentes climas, altitudes e períodos de cultivo.

O milho ocupa a segunda posição na produção mundial de cereais, perdendo somente para o trigo. Mais da metade da produção vem da América do Norte (Estados Unidos, México e Canadá), sendo que os E.U.A.

respondem por 90%. Outros países com produção significativa são: China, Países Bálticos, Brasil, México, Argentina e África do Sul.

Este cereal não é cultivado por seu conteúdo em óleo, o qual representa somente 3,1-5,7% do peso do grão, embora existam variedades com um teor mais elevado. Porém ele é cultivado pelo teor de amido e proteína (61-78% e 6-12%, respectivamente). LIEBENOW (1986), reporta a composição normal do grão de milho que pode ser observada na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5. Composição do grão de milho (base seca).**

<b>Componente</b>	<b>Média (%)</b>	<b>Variação (%)</b>
<b>Amido</b>	<b>71,3</b>	<b>64 - 78</b>
<b>Proteína</b>	<b>9,91</b>	<b>8 - 14</b>
<b>Gordura</b>	<b>4,45</b>	<b>3,1 - 5,7</b>
<b>Fibra</b>	<b>2,66</b>	<b>1,8 - 3,5</b>
<b>Cinzas</b>	<b>1,42</b>	<b>1,1 - 3,9</b>

Fonte: LIEBENOW, 1986.

O germe (embrião, que representa 9% do grão) contém cerca de 83% do total de lipídios. O restante está distribuído no endosperma (15%), farelo (1,3%) e extremidade (0,7%). O germe deve ser separado do grão para facilitar a recuperação do óleo. A extração de germe pode ser feita de três formas: degerminação seca, parcialmente úmida, ou úmida. A quantidade de óleo obtido do germe de milho é estritamente dependente da quantidade de milho processada pelas indústrias. Da degerminação úmida é possível obter 50% de óleo, e da germinação seca, de 10 a 24 % de óleo (O'BRIEN,1998).

Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de milho são mostrados na Tabela 3.6:

**Tabela 3.6. Composição do óleo de milho.**

Composição dos ácidos graxos		(%)
Mirístico	C-14:0	0,1
Palmítico	C-16:0	10,9
Palmitoléico	C-16:1	0,2
Margárico	C-17:0	0,1
Araquidônico	C-20:0	0,4
Behênico	C-22:0	0,1
Esteárico	C-18:0	1,7
Oléico	C-18:1	25,4
Linoléico	C-18:2	59,6
Linolênico	C-18:3	1,2

Fonte: O'BRIEN, 1998.

Condições ambientais podem afetar a composição em ácidos graxos do óleo de milho, que é considerado excelente fonte de ácidos graxos essenciais.

A alta estabilidade do óleo de milho, apesar do seu alto nível de insaturação, é parcialmente atribuída à distribuição não casual dos ácidos graxos nas moléculas dos triglicerídeos. Noventa e oito por cento dos ácidos graxos esterificados na posição 2 dos triglicerídeos são insaturados, enquanto as posições 1 e 3 são ocupadas por todos saturados e insaturados remanescentes. Sendo as posições extremas dos triglicerídeos mais reativas, os ácidos graxos poliinsaturados presentes na posição 2 estão mais protegidos de reações de oxidação. Além disso, o óleo de milho contém alto



nível de antioxidantes naturais como tocoferóis e ácido ferrúlico. O óleo de milho é considerado também boa fonte de vitamina E. Os constituintes menores mais significativos compreendem fosfolipídios, glicolipídios e a fração insaponificável constituída principalmente de tocoferóis, esteróis e carotenóides representando menos de 3% do óleo. Ainda assim esses compostos desempenham papel importante na estabilidade do óleo e alguns deles conferem maior valor nutricional. Tem utilização como óleo de cozinha, elaboração de margarinas, maioneses, molhos para salada e uma pequena quantidade para resinas, plásticos, lubrificantes, óleos similares e pela indústria farmacêutica (LIEBENOW, 1986; MORETTO E FETT, 1998; O'BRIEN, 1998).

### ***3.3. A NECESSIDADE DO REFINO DO ÓLEO***

Como abordado anteriormente, os ácidos graxos, componentes de óleos e gorduras, têm influência no metabolismo humano.

Estas substâncias são ingeridas através de alimentos, a maioria deles processados, tais como óleos vegetais e derivados hidrogenados (contido em uma destacável gama de alimentos). Estes produtos devem ser determinantes no que se refere às características indispensáveis para o consumo humano.

O óleo vegetal bruto (assim que extraído da semente oleaginosa) possui características físico-químicas que fogem dos padrões para o seu consumo imediato. Embora existam casos de consumo de óleos brutos, como azeite de oliva e azeite de dendê, estes são casos isolados. A indústria de refino de óleos tem um papel determinante, que reúne um conjunto de recursos operacionais, envolvendo reações e separações físicas,

convertendo o óleo vegetal cru em produto comestível (COWAN, 1976; PATTERSON, 1992; O'BRIEN, 1998).

### ***3.4. ETAPAS DO REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS***

Após a sua extração (que pode ser mecânica, ou por solvente) o óleo é submetido a um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis (assim é definido o refino de óleos).

O óleo bruto contém 95 % de triglicerídeos, os 5% restantes consistem em impurezas tais como: fosfatídeos, esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, cetonas, pigmentos e uma proporção muito baixa de metais, como ferro, cobre, níquel e arsênio (SARIKAYA, 1994). Portanto, a finalidade do refino é uma melhora da aparência, odor e sabor através da remoção dos seguintes componentes do óleo bruto, conforme citado por ANDERSEN (1962) e NORRIS *et al.* (1982):

- ⇒ Substâncias coloidais (gomas), proteínas, fosfatídeos e produtos de sua composição;
- ⇒ Ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- ⇒ Corantes: clorofila, carotenóides;
- ⇒ Substâncias voláteis: hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- ⇒ Compostos inorgânicos: os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros;
- ⇒ Umidade.

As etapas principais do processo são:

- ⇒ degomagem (hidratação);
- ⇒ neutralização (desacidificação);
- ⇒ clarificação (despigmentação);
- ⇒ desodorização.

O refino do óleo pode ser químico (Figura 3.6) ou físico, sendo este último mais simples por não consumir água com as lavagens. A restrição quanto à escolha do tipo de refinamento, deve-se ao fato de que o óleo ao sair da degomagem tenha menos de 10 ppm de fosfolipídios e alta acidez. Nas unidades de refino de óleo de soja, por exemplo, utiliza-se o refino químico uma vez que o óleo sai da etapa de degomagem ácida com 20 a 30 ppm de fosfolipídios (BARRERA-ARELLANO, 2000).

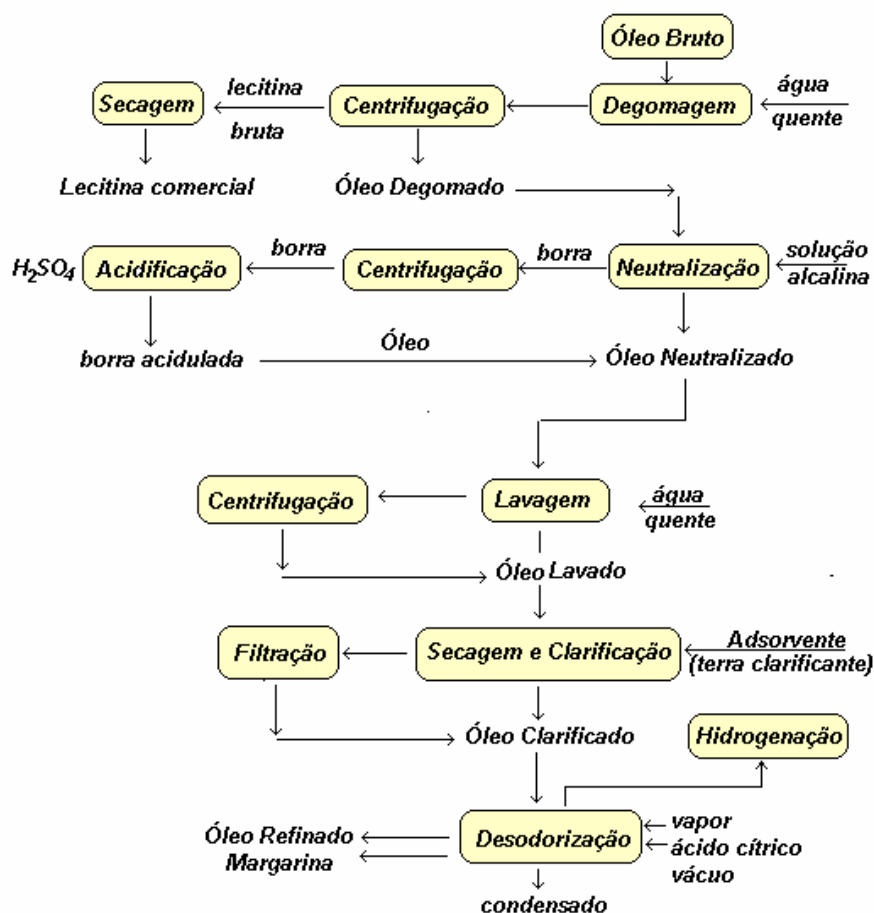


Figura 3.6 – Fluxograma generalizado do refino do óleo de soja.

A etapa de neutralização pode ser seguida, em muitos casos (planta multi-óleos) da etapa de "winterização". A técnica de winterização consiste na precipitação das ceras de alguns óleos (como por exemplo, óleos de milho, canola e girassol) sob a forma de cristais (cristalização fracionada), onde fatores como temperatura, tempo e agitação são de fundamental importância. A minimização de ceras diminui a turbidez do óleo. Após winterizados e clarificados o óleo pode possuir ainda um teor residual de ceras. Neste caso ele segue para a etapa de polimento (tanques cristalizadores), um processo suplementar à filtração que visa eliminar quantidades residuais de ceras do óleo (MAY, 1999).

### ***3.4.1. Degomagem***

A degomagem deve ser feita imediatamente após a extração. Esta etapa tem o objetivo de remover do óleo bruto fosfatídeos (gomas), proteínas e substâncias coloidais e produzir óleos crus capazes de serem refinados, por via química ou física.

Os principais motivos que levam à degomagem do óleo bruto são:

- a) Facilitar o armazenamento e o transporte do óleo cru;
- b) Produzir fosfolipídios como um subproduto de valor agregado (lecitina);
- c) Facilitar a etapa subsequente de refinação alcalina (maior rendimento e qualidade, menor consumo).

Existem dois tipos de fosfolipídios segundo sua natureza:

- ⇒ Hidratáveis (90%);

⇒ Não Hidratáveis (10%): causam problemas de coloração marrom – irreversível (sais de  $\text{Ca}^{++}$  ;  $\text{Mg}^{++}$  e  $\text{Fe}^{++}$ ).

Neste caso utiliza-se a degomagem ácida, que consiste de um pré-tratamento ácido a fim de tornar os fosfolipídios não hidratáveis em hidratáveis (NORRIS *et al.*, 1982).

A eliminação do fósforo em óleos e gorduras é um problema constante. Esta etapa é importante porque ela define as etapas de refino subseqüentes e a qualidade dos produtos refinados.

### ***3.4.2. Desacidificação***

O objetivo desta etapa de processamento é a retirada dos ácidos graxos livres. Se o refino for químico, a retirada dos ácidos graxos livres é feita através da neutralização do óleo em solução alcalina (soda cáustica), seguida de lavagem e secagem. Se for refino físico, a retirada dos mesmos será feita através da destilação ou desodorização.

#### **3.4.2.1. NEUTRALIZAÇÃO**

O processo de neutralização de óleos vegetais consiste basicamente na retirada dos ácidos graxos livres existentes originalmente no óleo, o qual se dá através do contato entre o óleo e uma solução alcalina (geralmente de soda cáustica). A adição da solução aquosa de álcalis elimina não somente os ácidos graxos livres como também outros componentes indesejáveis, tais como: ácidos oxidados, fosfolipídios, produtos da

decomposição de glicídios na forma de sais de sódio, ou simplesmente sabões (borra de refino).

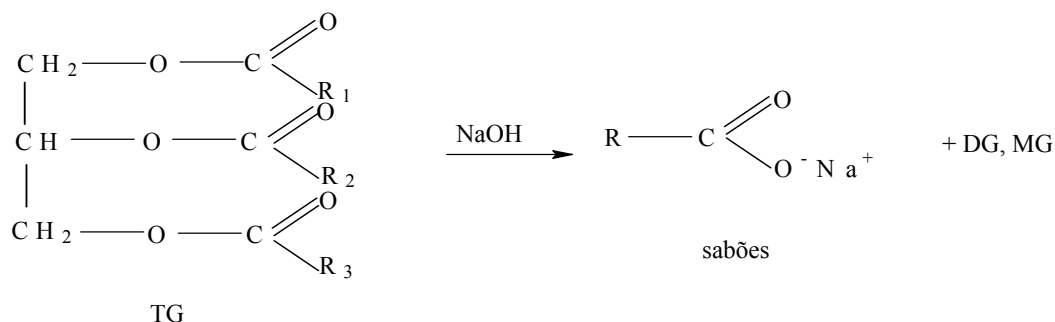
A reação está descrita a seguir:



**Neutralização (álcali) → formação de sabões (solúveis em água) → retirados por centrifugação.**

Nas etapas subseqüentes do processo de neutralização, o excesso de álcali é retirado mediante lavagem com água e posterior secagem. A separação da água ocorre em centrífugas e o conteúdo residual em secadores a vácuo.

A solução aquosa de NaOH em óleo forma o sistema óleo-água-sabões ou seja, emulsificantes que ocasionam a perda de óleo. Portanto, esta etapa merece atenção porque pode haver a saponificação indesejável de triglicerídeos (TG), e conseqüente perda do óleo neutro produzindo mono-glicerídeos (MG) e di-glicerídeos(DG), como mostrado a seguir:



Para evitar a perda considerável de óleo no processo, algumas variáveis devem ser controladas de forma a minimizar a formação de emulsões e saponificação indesejável. Geralmente utiliza-se:

- ⇒ 16 –18 °Bé de NaOH;
- ⇒ temperatura de 80 °C;
- ⇒ tempo de contato de 10 min.

As indústrias de refino de óleos vegetais expressam a concentração de NaOH em grau Baumé. A Tabela 3.7 relaciona a percentagem de NaOH com a concentração expressa em grau Baumé.

**Tabela 3.7. Solução de NaOH expressa em grau Baumé (°Bé)-% da solução de NaOH = g de solução NaOH/100g de óleo.**

°Bé a 15 °C	% NaOH
10	6,57
12	8,00
14	9,50
16	11,06
18	12,68
20	14,36
22	16,09
24	17,87

Fonte: NORRIS, 1982.

Como citado por ARRUDA (1997), os rendimentos podem ser expressos de duas maneiras:

- ⇒ Fator perda: relaciona as perdas com a acidez livre do óleo submetido à neutralização;

$$\text{Fator perda} = \frac{\% \text{ da perda da neutralização}}{\% \text{ dos ácidos gráxos livres no óleo}}$$

⇒ Eficiência de refino: relaciona o óleo neutro obtido com o conteúdo de óleo bruto submetido ao refino.

$$\text{Eficiência de refino} = \frac{\text{quantidade de óleo neutro obtido} \times 100}{\text{quantidade de óleo bruto inicial}}$$

A importância da neutralização reside no fato de que esta etapa define o sucesso econômico do refino de óleos vegetais.

### ***3.4.3. Clarificação***

A finalidade do processo de clarificação é diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo.

Muitas destas substâncias agem como agentes catalíticos de reações indesejáveis, como a oxidação do óleo, interferindo negativamente nas características sensoriais apropriadas para o seu consumo. Sem a etapa de clarificação, as etapas posteriores, como a desodorização e hidrogenação, podem ser fortemente comprometidas. Como citado por SONNTAG *et al.* (1979), GÜLER e TUNÇ (1992), traços de clorofila, por exemplo, aparecem visivelmente no produto hidrogenado, comprometendo sua qualidade.

Através desta etapa espera-se manter o padrão de qualidade do produto exigido pelo próprio consumidor. Atualmente, o consumidor prefere óleos vegetais mais claros, e tem a opção de escolha, quando o compara através da sua forma exposta nas embalagens transparentes. Com isto, são reforçados a atenção e o empenho das refinadoras de óleo em manter o produto no padrão previamente estabelecido pelo parecer técnico do controle de qualidade.



Como citado por muitos autores, (ANDERSEN, 1962; NORRIS, 1982; TAYLOR *et al.*, 1989; e SARIKAYA, 1994), dentre as principais impurezas removidas do óleo, destacam-se:

- ⇒ Pigmentos (clorofila e seus derivados, carotenos, etc.);
- ⇒ Fosfolipídios;
- ⇒ Sabões;
- ⇒ Produtos de oxidação (peróxidos);
- ⇒ Metais;
- ⇒ Umidade.

Inicialmente, o objetivo principal da etapa de clarificação era a retirada de pigmentos, essencialmente componentes que conferem cor ao óleo. Porém, com a prática, percebeu-se que a etapa de clarificação através de adsorção remove outros compostos indesejáveis, como citados acima.

#### **3.4.3.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL**

Geralmente, nas unidades de refino de óleos vegetais, a etapa de clarificação consiste de um tanque com agitação (vaso adsorvedor) e filtros prensa (tipo folha) para a separação do material adsorvente do óleo.

Em condições industriais, o óleo entra no vaso adsorvedor a uma temperatura previamente estabelecida, que é a mesma temperatura em que permanece o tanque durante o processo de clarificação (sistema isotérmico). Em algumas refinarias, a mistura entre o óleo e a terra ocorre em

uma linha principal que conduz a mistura ao tanque (ZARDO, 2000); em outras, a mistura ocorre dentro do tanque (ARRUDA, 1997).

Como sumarizado por ARRUDA (1997) em seu relatório de estágio realizado na Ceval Alimentos (unidade de Gaspar/SC), a clarificação inicia-se imediatamente após o contato terra/óleo, e para evitar a oxidação, o processo se dá sob vácuo (aproximadamente 700 mmHg de pressão negativa). Após um contato de aproximadamente 20 minutos no vaso adsorvedor, a mistura de óleo e adsorvente passa pelas placas do filtro, previamente preparados com uma pré-capa.

### Pré-capa

A pré-capa é uma mistura de óleo neutro e terra adsorvente (matéria- prima filtrante). Neste caso, o material filtrante serve para favorecer a filtração. Algumas vezes, ocorre a passagem de partículas mais finas através das aberturas da tela do filtro, enquanto que as maiores se quebram de encontro à tela, obstruindo a passagem, diminuindo ou paralisando completamente o fluxo. Quando o material adsorvente a ser removido é composto por partículas sem rigidez ou de tamanho coloidal, utiliza-se a terra como auxiliar de filtração. O sistema consiste de uma solução de óleo neutro em cerca de 0,2 a 1 % do material filtrante, formando uma pré-capa sob a tela das placas que compõem o filtro. Esta prática contribui para o aumento de vida útil dos filtros e a eficiência no processo de filtração.

Após a formação da pré-capa, inicia-se a etapa de despigmentação do óleo nas placas do filtro. O óleo que passa continuamente entre as placas do filtro, está em contato com uma concentração muito alta de adsorvente. Este adsorvente, todavia, possui ainda alguns sítios livres, e apresentam uma capacidade significativa de

adsorção. Portanto a adsorção se dá em um leito de filtração conhecido como efeito prensa de clarificação (MAG, 1994). Inicialmente, as capas acumuladas de adsorvente são descartadas lentamente, porém, o adsorvente novamente acumulado nas placas proporciona uma capacidade adicional de adsorção através do ciclo de filtração. Esta adsorção ocorre à baixa pressão (MAG, 1994). O efeito prensa é discutido por PETERSON (1992), HENDERSON (1993) e MAG (1994).

A recirculação (tanque-filtro), permanece até que sejam atingidos os padrões de cor especificados pela empresa. Geralmente, as refinarias utilizam dois filtros para manter o processo contínuo (Figura 3.7). Enquanto um filtro está sendo esvaziado, o outro deve estar com a pré-capa preparada.

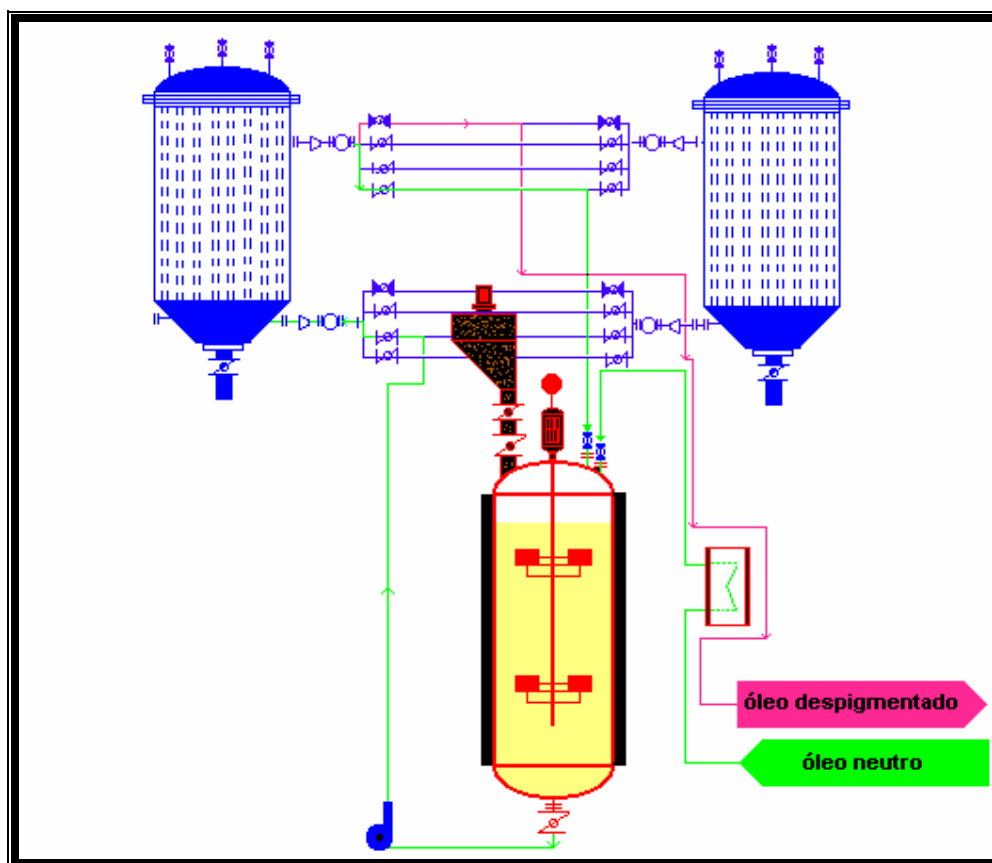
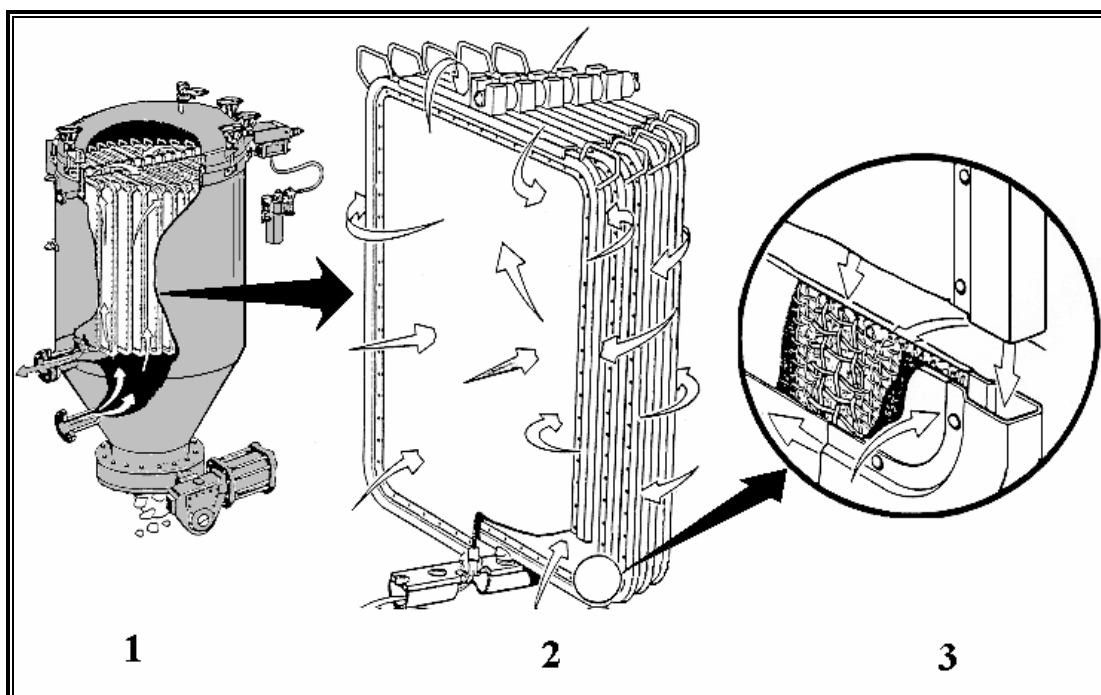


Figura 3.7 - Unidade de clarificação de óleo vegetal: processo contínuo.

### Princípio de Funcionamento dos Filtros

A mistura de óleo e terra entram pela parte inferior do filtro, e são forçados a passar pelas placas filtrantes dispostas verticalmente. Desta forma os sólidos em suspensão ficam retidos na parte externa das placas e o óleo, já limpo, através de uma canaleta é transportado até um coletor. Durante a filtração, o material coletado na parte externa das placas, vai produzindo uma redução de sua porosidade e, por tanto, faz-se necessário a sua remoção. O pó desprendido das mangas cai por gravidade para o fundo da moega de onde é retirado por um elemento de descarga (ZARDO, 2000).



Fonte: ZARDO (2000).

Figura 3.8. – Filtro de placas verticais (1), conjunto de mangas ou placas (2), constituição de uma placa interiormente (3).

### Variáveis Importantes do Processo

Conforme citado por RICHARDSON (1978), PATTERSON (1992) e MAG (1994), as variáveis importantes que devem ser controladas durante a clarificação são:

- ⇒ Temperatura;
- ⇒ Tempo de contato óleo/terra;
- ⇒ Dosagem de terra;
- ⇒ Vácuo;
- ⇒ Agitação.

Estas variáveis devem ser controladas a fim de impedir reações indesejáveis que ocorrem durante processo de clarificação, tais como: oxidação, isomerização, polimerização e acidificação (formação de ácidos graxos livres). Estas reações podem ser catalisadas, dependendo das condições de operação. A oxidação é inibida operando-se mediante vácuo, enquanto que a isomerização e polimerização são minimizadas limitando-se a temperatura e o tempo de contato terra/óleo no adsorvedor (MAG, 1994). A acidificação pode ser minimizada utilizando terras menos ácidas, reduzindo a dosagem de terra, e a temperatura.

Geralmente, as refinarias dosam a terra (material adsorvente) em função do tipo de óleo a ser clarificado, como mostrado na Tabela 3.8:

**Tabela 3.8. Dosagem de adsorvente utilizado para cada tipo de óleo.**

<b>Óleo</b>	<b>Terra(%) – p/p</b>
Soja	1-2,5
Canola	1-2
Milno	1,5-3
Girassol	0,3-0,4

Fonte: ARRUDA, 1997.

Para definir-se o que constitui um tempo de contato adequado entre o óleo e o adsorvente, deve-se pressupor agitação suficiente. A agitação deve ser suficiente para manter a terra em suspensão, mas não tão forte que o sistema fique aerado, causando neste caso a oxidação do óleo. Em sistemas que operam a vácuo, os efeitos de oxidação são quase que negligenciados e a agitação é, usualmente mais vigorosa (RICHARDSON, 1978).

Com relação ao tempo de contato terra/óleo no vaso adsorvedor, PATTERSON (1992) afirma que um tempo superior a 30 min favorece a reversão da cor. Resultados de alguns dos ensaios cinéticos de clarificação do óleo de soja, realizados por ZANOTTA (1999), confirmam esta afirmação. Isto justifica o fato de que a maioria das refinarias mantém o processo no tanque de no máximo 20 minutos, buscando sempre minimizar o tempo.

#### **3.4.3.2. PROCESSO EM BATELADA**

Este modo de operação se dá especialmente em instalações industriais menores. Instalações maiores que processam mais de um tipo de óleo vegetal, geralmente mantém duas linhas em operação: uma em batelada e outra operando continuamente. Neste caso, o óleo que é

processado em menor quantidade segue para a linha de clarificação em batelada.

No processo em batelada, algumas condições operacionais devem ser observadas, como sugeridas por PATTERSON (1992):

⇒ Sob agitação e vácuo (50 mm de Hg de pressão absoluta), o óleo é seco a uma temperatura de 80 °C até atingir aproximadamente 0,2% em peso de água. Um pouco de umidade pode facilitar a clarificação. Se o óleo clarificado for submetido à hidrogenação, a quantidade de umidade final deve ser inferior a 0,05 % de água, a fim de evitar vapor de água excedente durante a hidrogenação;

⇒ A válvula de vácuo na coroa do clarificador deve ser fechada durante a agitação do adsorvente. Isto evita que parte da terra adsorvente entre no tubo de vácuo. O tubo de entrada deve imergir alguns centímetros abaixo do nível de óleo para descarregar o adsorvente. Quando necessário, a adição do adsorvente pode ser feita interrompendo brevemente o vácuo;

⇒ Se, por qualquer razão, uma segunda dosagem do mesmo ou um segundo adsorvente está sendo usado, um intervalo de 10 minutos permite que boa parte da capacidade do primeiro seja aproveitada, e isto beneficia o segundo;

⇒ A temperatura é elevada para 90-105 °C sob agitação contínua e vácuo. Em casos particulares, especialmente para óleos industriais, uma temperatura mais alta pode ser especificada;

⇒ Um tempo de contato adsorvente/óleo de 20 minutos antes de sua filtração deve ser o suficiente;

⇒ Uma temperatura de filtração de no máximo 90 °C é desejável, especialmente para óleos poliinsaturados; novamente, um sistema fechado é empregado como precaução para minimizar o efeito oxidativo do óleo;

⇒ Durante o período no qual o óleo atravessa a câmara do filtro prensa, tem-se uma adsorção adicional das impurezas (efeito prensa). O

tempo de contato entre o óleo e o adsorvente pode ficar em torno de 5 minutos;

⇒ Considerando a clarificação do óleo pelo efeito prensa, é possível reduzir a quantidade de terra usada conforme o filtro vai ficando cheio. Muitas refinarias têm reduzido a quantidade de adsorvente usado na segunda, terceira e progressivamente em sucessivas bateladas até a formação máxima da torta no filtro. A redução da dosagem de adsorvente pode chegar à metade da dosagem inicial. Este procedimento economiza não somente o adsorvente, mas também reduz a perda de óleo que fica retido na terra.

#### **3.4.3.3. PROCESSO CONTÍNUO**

ZANOTTA (1998) resumizando o exposto por PATTERSON (1992) cita que as vantagens do processo contínuo foram por muito tempo reconhecidas como sendo unidades de funcionamento menores, com menos trabalho e melhor controle.

Não há nenhuma razão tecnológica que justifique, em operação contínua, não se tirar vantagem da clarificação devido ao efeito prensa ou à adição de adsorventes em lotes. A adição automática de terras e outros adsorventes pode ser programada de acordo com a capacidade do filtro. A capacidade do filtro é o que limita o modo de operação.

O modo de operação em contracorrente tem a vantagem óbvia de que o adsorvente em parte saturado, já que não pode remover pigmento ou outra impureza do óleo, ainda seja capaz de adsorver substâncias significativas de um óleo não clarificado. Isto é verdade tanto para a terra quanto para o carvão, quando este é utilizado como adsorvente. O óleo neutro seco pode passar pelo filtro semi-saturado antes de ser dosado com



adsorvente virgem no vaso adsorvedor, e então, pode ser filtrado em um segundo filtro prensa. No tempo devido, este segundo, quando cheio, assume a função do primeiro, e um terceiro filtro prensa vazio é usado para a última filtração. O rodízio destes filtros deve permitir amplos intervalos para a limpeza. Embora uma redução significativa no uso de terra, de 20 a 30 % pareça possível e se tenha bons sistemas minimizadores de oxidação, este procedimento ainda não teve a merecida atenção pela indústria. O aumento do custo dos adsorventes, do óleo e do material sólido descartado, bem como seus efeitos ambientais obriga a revisão deste procedimento.

#### **3.4.3.4. VARIÁVEIS QUE INTERFEREM NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO**

Algumas variáveis apresentam um efeito negativo durante o processo de clarificação do óleo, refletindo na sua eficiência.

Como apresentado por HOWES *et al.* (1994), a influência de sabões, sobre o rendimento da etapa de clarificação é observada. Seus resultados revelam que 260 ppm de sabão aumentam significativamente a cor do óleo. Níveis elevados de sabões requerem de 20 a 70 % a mais de terra, a fim de se obter o mesmo efeito de um óleo livre de sabões.

DAVIES *et al.* (1990) apresentam resultados da remoção de derivados clorofílicos do óleo de colza (*rapeseed*). Os resultados revelam que a presença de elevados níveis de fósforo (fosfolipídios) no óleo cru inibe dramaticamente a remoção da clorofila. DAVIES *et al.* (1990), afirmam que, para um conteúdo de 250 ppm de fósforo, foi necessária a dosagem de adsorvente de 2,5 %, reduzindo o conteúdo de clorofila no óleo para 50 ppb (0,05 ppm). Entretanto, com 20 ppm de fósforo foi necessária a dosagem de 1,25% do mesmo adsorvente para remover toda a clorofila.

HOWES *et al.*(1994) citam que a influência dos ácidos graxos livres sobre o rendimento da clarificação do óleo é de difícil investigação. A neutralização parcial para produzir amostras do mesmo lote de óleo afeta outros parâmetros do mesmo, influenciando em sua qualidade, como por exemplo, no conteúdo de fosfatídeos. Mesmo assim, apresentam resultados que mostram a deficiência no decoloramento do óleo neutro quando este apresenta um elevado índice de acidez.

BRIMBERG (1982) e HOWES *et al.* (1994) citam a presença de umidade como variável que interfere na etapa de clarificação do óleo. BRIMBERG (1982), mostra a interferência da umidade na constante de velocidade de clarificação para o óleo de palma e colza. HOWES *et al.* (1994), mostram que a remoção da clorofila é afetada de forma adversa aos níveis crescentes de umidade, o qual implica em um aumento de 30 a 70 % de dosagem de terra para se igualar ao padrão de redução da clorofila. Conforme citado por BARRERA-ARELLANO (2000), o teor de umidade do sistema óleo/terra é geralmente de 0,1%.

#### ***3.4.4. Desodorização***

Óleos e gorduras degomados, neutralizados, clarificados e hidrogenados são considerados praticamente como não comestíveis sem a etapa de desodorização. A desodorização é importante porque é uma etapa decisiva nas propriedades sensoriais do óleo refinado.

Esta etapa é muitas vezes definida como processo de destilação a vapor a alta temperatura e alto vácuo (COWAN, 1976) e o seu principal objetivo consiste em:

- ⇒ Remover compostos com gosto e odor indesejáveis com intuito de se produzir óleos mais brandos;
- ⇒ Reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres a valores mínimos;
- ⇒ Destruir os peróxidos presentes para melhorar a estabilidade do óleo;
- ⇒ Melhorar a cor pela destruição de certos pigmentos termosensíveis, como os carotenóides;
- ⇒ Remover compostos sulfurosos de baixa volatilidade, considerados “venenos catalíticos” no processo de hidrogenação.

Na desodorização, os ácidos graxos livres (AGL) chegam em torno de 0,01 a 0,03 %. O processo ocorre entre temperaturas de 225 a 260 °C, a pressões absolutas de 2 a 10 mmHg, com vapor ou nitrogênio sendo utilizado como gás de arraste. Sob estas condições, consegue-se minimizar os danos aos triacilgliceróis mais sensíveis e a outros compostos de baixa volatilidade como os esteróis e tocoferóis (ANDERSEN, 1962; NORRIS, 1982). Ao contrário dos carotenos (termo-estáveis), níveis de clorofila não se reduzem durante a desodorização (HOWES *et al.*, 1994).

Durante a desodorização ocorrem reações indesejáveis tais como:

- ⇒ Isomerização cis-trans;
- ⇒ Formação de dímeros e, posteriormente, produtos polimerizados;
- ⇒ Fixação de cor e reversão do sabor;
- ⇒ Hidrólise que pode gerar perdas do produto, especialmente a altas temperaturas e grande quantidade de vapor.

A Tabela 3.9 sumariza os tipos de desodorizadores utilizados nas indústrias de refino:

Tabela 3.9. Tipos de desodorizadores.

MODO DE OPERAÇÃO	CARACTERÍSTICA
<b>Batelada</b>	Capacidade de 2,2 a 27,7 ton./ 8 - 10 h
<b>Semi-contínuo</b>	- Cada etapa em batelada (múltiplos estágios); - vapor: 1 a 3% do óleo; - 50% de recuperação de energia.
<b>Contínuo</b>	- Fluxo contínuo do óleo. Tempo de retenção controlado automaticamente por nível de óleo ou por válvulas; - 80% de recuperação de energia. - vapor: 0,6 a 1,2% do óleo.

### 3.5. PIGMENTOS

Dentre as substâncias que conferem cor ao óleo vegetal destacam-se:

- ⇒ Carotenos: amarelo, vermelho;
- ⇒ Carotenóides: amarelo, vermelho;
- ⇒ Clorofilas: verde;
- ⇒ Produtos da degradação de proteínas e carboidratos: marron;
- ⇒  $\gamma$ -tocoferol em presença de  $O_2 \rightarrow$  chroman-5-6-quinona: vermelho.

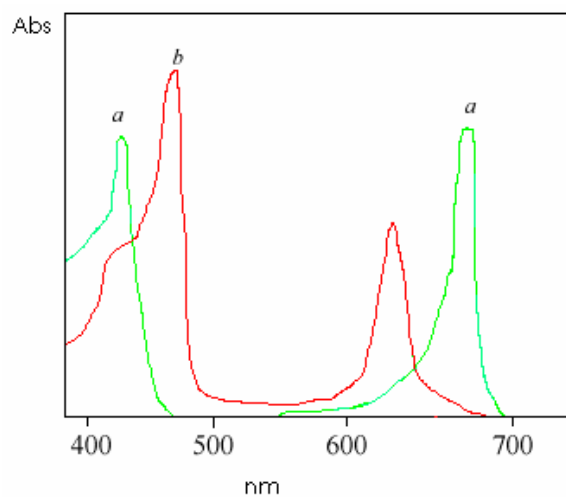
### ***3.5.1. Clorofila e Seus Derivados***

A clorofila encontra-se principalmente nos óleos extraídos de sementes verdes, como por exemplo óleos de soja e oliva. Este pigmento é encontrado em alta concentração nos cloroplastos, uma organela com diâmetro geralmente maior que 5  $\mu\text{m}$ ; presente em todas as células das plantas verdes e das algas eucarióticas fotossintetizantes.

As plantas superiores contêm dois tipos de clorofila. Uma é invariavelmente a clorofila a, e a segunda em muitas espécies é a clorofila b. Embora ambas sejam verdes, os seus espectros de absorção são ligeiramente diferentes (Figura 3.9), permitindo aos pigmentos complementarem mutuamente o alcance da sua absorção de luz na região visível. A maioria das plantas contém o dobro de clorofila a que clorofila b. A diferença molecular entre elas é que a clorofila b possui um grupo aldeído ao invés de um grupo metil ligado ao anel II (veja Figura 3.11 e Tabela 3.10). Quanto à estrutura (Figuras 3.10 e 3.11), todas as clorofilas possuem uma cadeia lateral longa, esterificada a um grupo carboxila substituinte no anel IV.

Os quatro átomos de nitrogênio, orientados para dentro da clorofila são coordenados com  $\text{Mg}^{2+}$ . O sistema heterocíclico de cinco anéis que circunda o  $\text{Mg}^{2+}$  possui uma estrutura poliênica estendida, com ligações duplas e simples alternantes. Tais polienos caracteristicamente apresentam forte absorção na região visível do espectro. A região polar, que contém o

átomo de Mg com carga positiva é representada pelo anel de porfirina. A região não polar é composta pelo fitol (FERRI, 1979).



Fonte: FERRI, 1979.

Figura 3.9. Espectro de absorção da clorofila a e b.

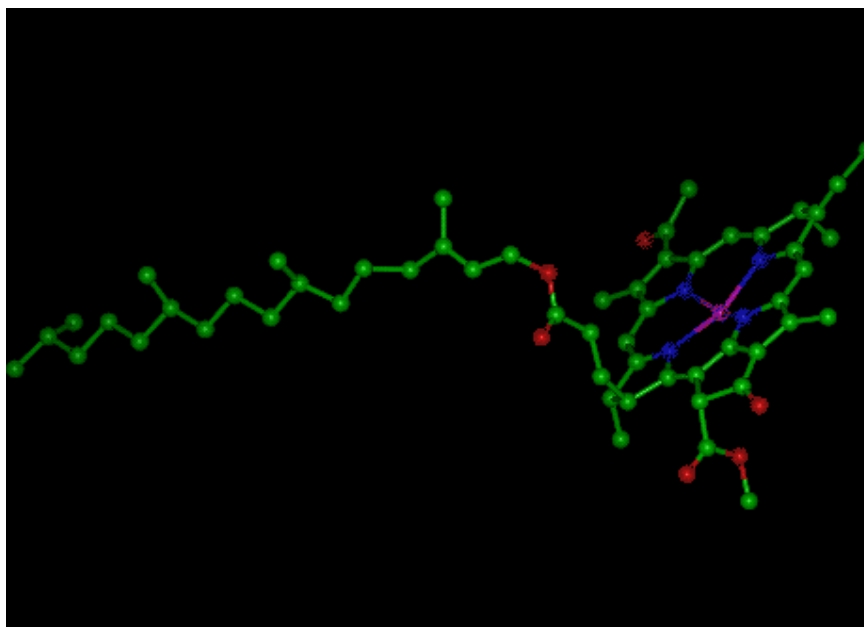


Figura 3.10- Molécula de clorofila.

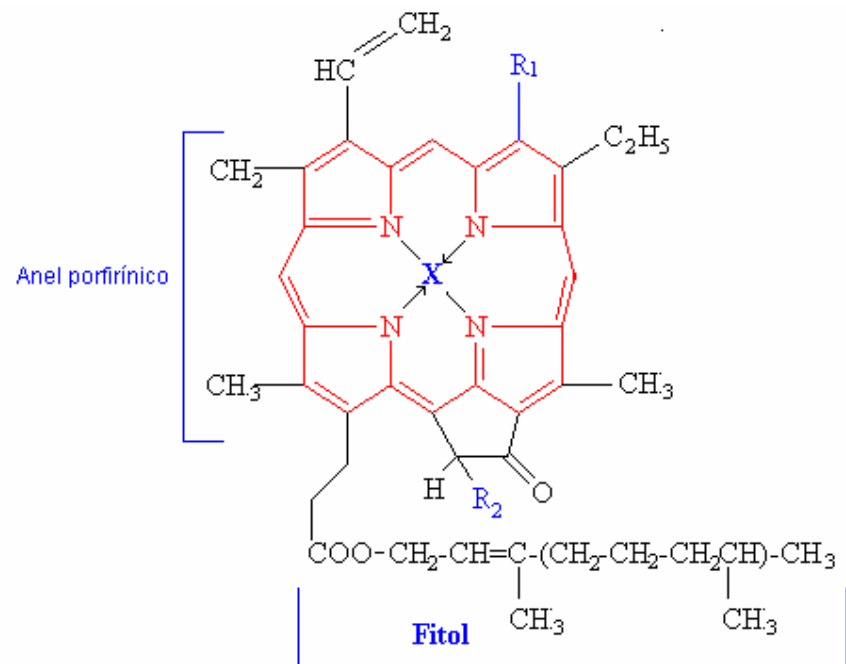


Figura 3.11. Estrutura generalizada de derivados clorofílicos.

**Tabela 3.10. Derivados clorofílicos.**

Pigmentos	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Clorofila a	Mg	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Clorofila b	Mg	CHO	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Feofitina a	2H	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Feofitina b	2H	CHO	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Pirofeofitina a	2H	CH <sub>3</sub>	H
Pirofeofitina b	2H	CHO	H

Fonte: PATTERSON (1992).

A clorofila, quando não retirada do óleo durante a etapa de clarificação, pode comprometer etapas seguintes, como a hidrogenação. Traços de clorofila podem ser visíveis na margarina (GÜLER e TUNÇ, 1992). Alguns trabalhos sobre a composição e degradação da clorofila durante as etapas de refino de óleos vegetais têm sido publicados (USUKI *et al.*, 1984;

SUZUKI *et al.*, 1985; USUKI e ENDO, 1987; AITZETMÜLLER, 1989; ENDO *et al.*, 1992; ENDO *et al.*, 1998).

A molécula de clorofila é relativamente estável em pH alcalino, enquanto que em meios ácidos perde rapidamente o magnésio, transformando-se em feofitina, com conseqüente perda da coloração verde característica (TAKAHASHI e NAZÁRIO, 1987). O mesmo ocorre também a elevadas temperaturas, superiores a 80 °C (USUKI e ENDO, 1987). Este fato justifica a presença de feofitinas bem superior a de clorofila durante algumas etapas do refino (após tratamento ácido ou sob temperaturas elevadas), como por exemplo após a degomagem (ENDO *et al.*, 1992). Após a etapa de clarificação, isto se torna insignificante, uma vez que ocorre a adsorção da clorofila e seus derivados. Porém, o conteúdo de feofitina deve ser levado em consideração, pois apresenta atividade pró-oxidativa e maior estabilidade para a fotoxidação dos triglicerídeos do que a clorofila, comprometendo a estabilidade do óleo (USUKI e ENDO, 1987).

### ***3.5.2. Carotenóides***

Além das clorofilas, os óleos vegetais contêm outros pigmentos, como os carotenóides. Os carotenóides podem ser amarelos, vermelhos ou púrpuras, sendo representados pelos carotenos (hidrocarbonetos) e carotenóis (álcoois), como o luteol e o violoxantol. Estes últimos também recebem a denominação de xantofilas. O mais importante é o  $\beta$ -caroteno, um composto isoprenóide vermelho-alaranjado, que é precursor da vitamina A nos animais. Acima de 70 variedades de carotenóides são conhecidas (FERRI, 1979, BOBBIO e BOBBIO, 1989).

A adsorção ocorre perto do ultravioleta e do azul-verde do espectro (420-475 nm), conseqüentemente o amarelo e o vermelho aparecem. A



absorção está relacionada com o sistema extensivo de duplas ligações conjugadas. Boa qualidade de óleo de palma de diferentes origens mostram picos de absorção na região de 458 nm (PATTERSON, 1992).

Carotenóides em geral são solúveis em gordura e insolúveis em água, estáveis em álcali mas instáveis ao calor, ácidos e oxidação. A hidrogenação remove facilmente sua cor desde que o sistema de duplos conjugados seja atacado. Através da neutralização alcalina algum caroteno pode estar ocluído nos sabões. A maioria destes concentrados preferencialmente estão na camada de óleo. Diferentemente de outros pigmentos naturais e sintéticos, carotenos são os únicos que extinguem o oxigênio, e por esta razão se opõem à foto-oxidação (PATTERSON, 1992).

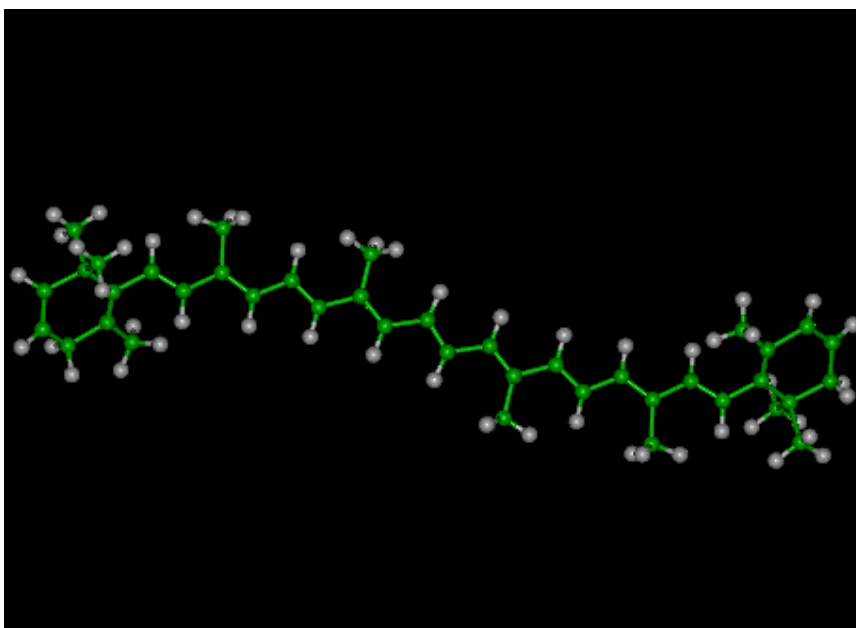


Figura 3.12 - Molécula de  $\beta$ -caroteno.

**Tabela 3.11. Faixa de absorção de luz dos principais pigmentos encontrados nos vegetais.**

<b>Pigmento</b>	<b>Absorção máxima de luz (nm)</b>	<b>Ocorrência</b>
<b>*Clorofila a</b>	663, 623, 607, 597, 577, 534, 494 e 432	Todas as plantas superiores e algas verdes
<b>*Clorofila b</b>	644, 614, 594, 567, 542, 503, 456 e 428	Plantas superiores e algas verdes
<b>**Caroteno</b>	420, 440 e 470	Plantas superiores e algumas algas
<b>**Luteol</b>	425, 445 e 475	Plantas superiores e algumas algas
<b>**Violoxantol</b>	425, 450, 475	Plantas superiores

\*Em éter etílico.

\*\*Em hexano.

Fonte: FERRI (1979).

### ***3.5.3. Principais Análises de Óleos e Gorduras***

Conforme sumarizado por BARRERA-ARELLANO (2000), existem várias análises rotineiras, que permite a especificação e padronização de óleos e gorduras. Estas análises são feitas com base no procedimento de métodos oficiais como resumido na Tabela 3.12:

**Tabela 3.12 . Métodos oficiais para a análise de óleos e gorduras.**

ANÁLISE	MÉTODO
Cor	Lovibond AOCS Cc 13b-45*
Clorofila	Espectrofotômetro AOCS Cc 13d-55*
Composição de esteróis	HPLC, cromatografia gasosa
Composição triglicerídica	HPLC, coluna RP18
Composição de ácidos graxos	AOCS Ce 1-62*
Densidade	AOCS Cc 10a-25*
Estabilidade oxidativa	AOM-AOCS Cd 12-57, OSI-AOCS Cd 12b-92, Rancimat – AOCS*
Índice de iodo	AOCS Cd 1b-87*
Índice de peróxido-IP	AOCS Cd 8-53*
Índice de anisidina-An	DFG C-VI-6e, AOCS Cd 18-90*
Índice de refração	AOCS Cc 7-25*
Índice de saponificação	AOCS Cd 3-25*
Teor de matéria insaponificável – TMI	AOCS Ca 6a-40*
Umidade	Karl Fischer

Fontes: BARRERA-ARELLANO(2000).

\* AOCS (American Oil Chemists' Society Official Methods).

### 3.5.3.1. MEDIÇÃO DE COR

Há uma preocupação em manter o óleo com uma coloração padrão. Se o usuário final perceber uma diferença na cor, este recebe um sinal inconsciente de que “diferente” significa não tão bom. Por isso que a medição de cor é uma das análises realizadas rotineiramente durante o processo de refinação.

A cor dos óleos se mede com instrumentos e, atualmente, se realiza por meio de um colorímetro muito conhecido pelas indústrias do ramo, chamado Tintômetro. O método oficial de medição de cor mais utilizado nas indústrias de óleos vegetais é o método Lovibond, estabelecido pela

*American Oil Chemists' Society* (AOCS Cc 13b-45). Este é um método bastante subjetivo que consiste na comparação visual de amostras de óleo contidas em uma cubeta de 1" ou 5 ¼", com a combinação de padrões de vidros, nas cores amarelo (Y) e vermelho (R). Embora subjetivo, os padrões de cor Lovibond são aceitos em quase todo o mundo como meio seguro de se chegar a valores precisos de cores de óleos e gorduras comestíveis e, em consequência disto, é o método utilizado nas indústrias de refino (A&G TÉCNICA, 1994).

Óleos com cor igual ou abaixo de 3R na escala Lovibond, são mais facilmente diferenciados. Leituras demoradas, acima de 10 segundos, cansam a visão. Quando a combinação não é obtida, o teste é então repetido após alguns minutos (PATTERSON, 1992).

#### Coloração Típica Lovibond para Óleo de Soja

- ⇒ Após a neutralização = 7- 8 R;
- ⇒ Após clarificação = 2 - 2,5 R;
- ⇒ Após desodorização = 0,4 - 0,8 R.

### **3.6. ADSORVENTES**

A clarificação de óleos vegetais é efetuada mediante o fenômeno de adsorção. Substâncias polares, que estão dissolvidas ou suspensas no óleo em concentrações relativamente baixas, são adsorvidos nas superfícies das partículas de um material adsorvente. Terras ativadas com ácido são o material adsorvente mais empregado pelas indústrias de óleos vegetais. O tamanho das partículas varia de 20 a 80 micra. As argilas naturais (não acidificadas) também são empregadas, em alguns casos.

Outros adsorventes de certa importância são o carvão ativado (em pó ou granulado) e, mais recentemente, a sílica sintética, com um tamanho de partícula de aproximadamente 20 micra. Este material mostrou-se apropriado para a adsorção direta de carotenóides e derivados clorofílicos, e o interessante é que parece ser de possível regeneração (MAG, 1994). O carvão ativado foi por muito tempo utilizado nas indústrias de óleos. Seu uso não tem sido extensivo principalmente pelo seu custo, pela retenção de óleo e a dificuldade do seu manuseio como produto em pó. Uma de suas aplicações é na adsorção de hidrocarbonetos poli-aromáticos de alguns óleos, especialmente óleo de peixe e de coco (SAGREDOS *et al.*, 1988).

A Tabela 3.13 apresenta algumas das propriedades dos adsorventes acima citados.

**Tabela 3.13. Propriedades dos adsorventes utilizados na etapa de clarificação de óleos vegetais.**

<b>Propriedades</b>	<b>Argila natural</b>	<b>Argila ativada</b>	<b>Carvão</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,66	0,59	0,4
Retenção de óleo (g de óleo/g de adsorvente)	0,2-0,3	0,3-0,5	1,0-1,5
Atividade relativa	1	1,5-2	-
Retenção de sabões	boa	Melhor	superior
Filtração	-	-	difícil
Flavor	-	-	nenhum
Área (m <sup>2</sup> /g)	68	165-310	500-900
PH	8	2,8-6,0	6,0-10

**Adsorvente: Sílica (Trisyl)**- Densidade= 0,4 g/cm<sup>3</sup> – pH=3,8-5,8

Fonte: BARRERA-ARELLANO (2000).

\* Trisyl: nome comercial (dióxido de sílica micronizada).

### ***3.6.1. Origem e Propriedades das Argilas***

As terras adsorventes são provenientes de depósitos de argila mineral. Para serem utilizadas, passam por um processo de secagem, moagem, e peneiramento, a fim de se obter partículas em uma faixa de granulometria desejável.

Muitas dessas terras adsorventes são bentonitas. As bentonitas são argilas constituídas essencialmente de argilominerais do grupo das esmectitas. Contêm também minerais acessórios como micas, feldspatos, caulinita, quartzo, carbonatos, que atuam como inertes ou enchimento. São empregadas, dentre outras aplicações, como agentes descorantes de óleos minerais, vegetais e animais, componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo, como catalisadores e suportes catalíticos, na clarificação de vinhos, cervejas e sucos, na fabricação de argilas organofílicas para uso em tintas, em pesticidas, detergentes e cosméticos (SOUZA SANTOS, 1989).

Em quase todo o mundo são encontrados depósitos de argila mineral, geralmente perto da superfície (acima de 4,5 m) (PATTERSON, 1992). A espécie montmorilonita é a mais abundante dos argilominerais do grupo das esmectitas. Mais de 99% da produção mundial de argilas esmectíticas é montmorilonita (SOUZA SANTOS, 1989).

A unidade estrutural cristalina da esmectita é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 3.13).

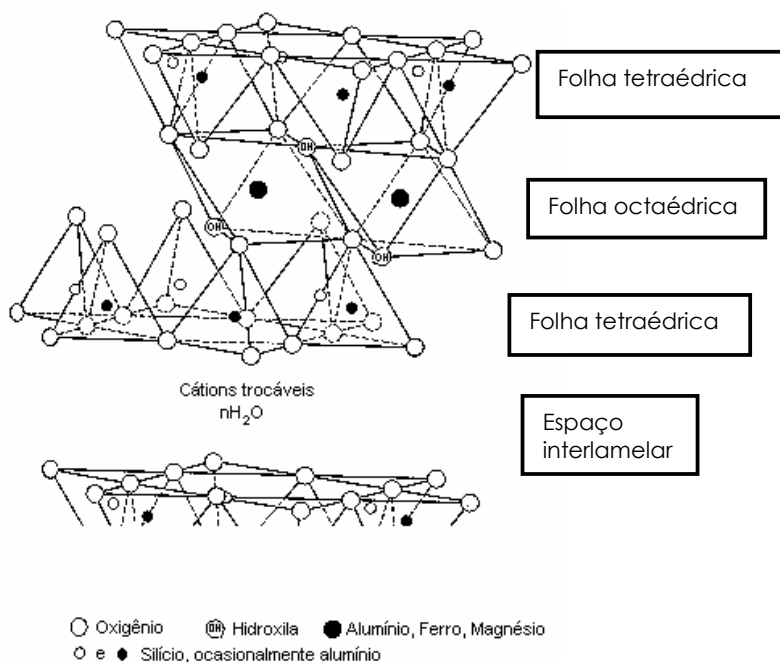


Figura 3.13 - Diagrama esquemático da unidade estrutural da esmectita, na forma tridimensional.

Um íon de  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  pode ser substituído por um de  $Al^{3+}$  na camada central, originando uma fraca disseminação de carga eletronegativa, que pode ser neutralizada pela inserção de cátions ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ , ou  $K^+$ ). Como a atração entre as cargas das camadas e intercamadas é fraca, pode haver expansão entre elas, aumentando a área superficial, de forma a facilitar a troca destes cátions por outros. É devido a esta característica que estes materiais são usados como agentes floculantes, na clarificação de óleos e gorduras, como catalisadores em reações orgânicas, entre outras funções (PATTERSON, 1992).

Dentre as propriedades importantes das argilas, destacam-se:

- ⇒ Adsorção:
- área superficial;
  - sítios ativos na superfície;
  - tamanho dos poros;
  - acidez;

- umidade;

⇒ Filtrabilidade;

⇒ Retenção de óleo.

A eficiência da adsorção das argilas pode ser elevada ativando-as com ácido (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) até o limite máximo, quando então a mesma começa a diminuir. O processo de ativação consiste em misturar a argila com uma proporção pré-determinada de água e ácido, sendo então sob agitação, aquecida próximo ao ponto de ebulição por algumas horas, de acordo com a qualidade e com a finalidade da argila. A seguir, procede-se a lavagem até alcançar a acidez residual apropriada. A terra então é seca, moída e empacotada. Após sua preparação, se a argila ativada for lavada completamente, deixando-a livre do residual ácido, a capacidade de clarificação é reduzida drasticamente (RICHARDSON, 1978).

O efeito da área superficial e do grau de ativação ácida sobre a capacidade de adsorção é consequência da estrutura da terra e sua ativação (KOLTA, *et al.*, 1976). Ligado à área superficial estão o tamanho das partículas e tamanho dos poros, os quais afetam a capacidade de filtração e retenção do óleo. Fatores adicionais que complicam de alguma forma o efeito das práticas de elaboração das terras sobre as propriedades das mesmas, são a quantidade de ácido e umidade desejadas na terra depois da ativação (MAG, 1994).

A área superficial aumenta linearmente com a intensidade do tratamento ácido atingindo um ponto de valor máximo a partir do qual a área superficial e a capacidade de clarificação começam a decair progressivamente (KHEOK e LIM, 1982; TAYLOR e JENKINS, 1987; GRIFFITHS, 1990). O mesmo ocorre com a acidez superficial que, após atingir um máximo, decai progressivamente com a severidade do tratamento ácido (TAYLOR e JENKINS, 1987; KUMAR *et al.*, 1995). Isso ocorre devido ao colapso da estrutura cristalina da argila em concentrações ácidas elevadas.



### ***3.7. MECANISMOS DE ADSORÇÃO***

Dependendo da natureza dos compostos a serem adsorvidos e da natureza do adsorvente, podem existir diferentes graus de adsorção. O princípio da clarificação de óleos vegetais é baseado em mecanismos de adsorção, incluindo a adsorção física pelas forças de van der Waals, ligações químicas covalentes ou iônicas, troca iônica, aprisionamento molecular e decomposição química (MAG, 1994).

Alguns trabalhos têm sido reportados elucidando os mecanismos de adsorção de pigmentos tais como clorofila (MORGAN *et al.*, 1985; TAYLOR *et al.*, 1989; MOKAYA *et al.*, 1994; CHAPMAN, 1994, PRADAS, 1994) e  $\beta$ -caroteno (SARIER e GÜLER, 1989; LIEW *et al.*, 1993), contidos nos óleos vegetais, sobre a superfície das argilas, e é relatada a relação entre as propriedades físico-químicas e a eficiência de adsorção dessas argilas. FERREIRA-DIAS *et al.* (2000) estudaram a adsorção de impurezas do óleo sobre a mistura de terra e carvão ativado.

A adsorção de pigmentos sobre adsorventes utilizados na clarificação de óleos vegetais tem sido, nas últimas décadas, descrita por isoterma de adsorção, sendo mais largamente usadas as de Freundlich e de Langmuir. Elas foram desenvolvidas para explicar a adsorção de um único componente de soluto de uma solução. Entretanto, quando dois ou mais componentes passíveis de adsorção podem ocupar o mesmo sítio ativo, a interpretação das isoterma de adsorção se torna complexa (TORO-VAZQUEZ e MENDEZ-MONTEALVO, 1995). Desta forma, o efeito da interação de componentes tais como pigmentos, ácidos graxos livres, fosfolipídios, umidade e sabões sobre a eficiência de adsorção não é considerado. As

isotermas têm sido usadas para comparar a eficiência da clarificação de óleos entre adsorventes e, assim, comparar valores comerciais entre eles.

### ***3.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO***

A literatura apresenta alguns modelos de adsorção, em geral através de isotermas de adsorção, referindo-se, portanto, a dados de equilíbrio (TOPALLAR, 1998a). Uma das isotermas mais utilizadas para descrever a adsorção de pigmentos em óleos vegetais, como citado anteriormente, é a isoterma de Freundlich, o que constitui um paradoxo pelo fato desta equação empírica descrever a adsorção reversível e, no entanto, a despigmentação de óleos vegetais através de terras adsorventes é um processo irreversível (PROCTOR e TORO-VAZQUEZ, 1996).

A literatura apresenta poucos trabalhos que abordam a cinética de clarificação de óleos vegetais, havendo portanto, uma grande carência de dados cinéticos. Alguns autores têm utilizado para a avaliação cinética de clarificação de óleos vegetais um modelo empírico proposto por BRIMBERG em 1982 (Equação 3.1).

$$\ln \frac{C}{C_o} = -k\sqrt{t} \quad (3.1)$$

onde:

$C$  = concentração de pigmento no tempo  $t$ ;

$C_o$  = concentração de pigmento em  $t = 0$ ;

$t$  = tempo de descoramento;

$k$  = constante de velocidade de adsorção.

BRIMBERG (1982) propôs este modelo para descrever a cinética da clarificação do óleo de colza e palma; TOPALLAR (1998b) usou o mesmo modelo para o óleo de girassol e ZANOTTA (1999), utilizou o modelo de BRIMBERG para descrever a cinética de clarificação de óleo de soja.

BRIMBERG(1982) afirma em um de seus trabalhos que o pigmento encontra-se no óleo em forma de dispersão coloidal, cuja estabilidade é assegurada pela superfície ativa dos lipídios componentes do óleo. Portanto, o princípio da clarificação por adsorção é quebrar esta estabilidade.

A equação proposta por BRIMBERG (1982) teve origem nos estudos de Oswald e colaboradores, publicados na revista *Kolloid-Z* nos anos 1927-1933 (BERG,1984). Em seus trabalhos foram incluídos valores medidos para a cinética do processo reversível da transformação *gel*  $\leftrightarrow$  *colóide*, embora o objetivo desses trabalhos tenha sido estudar a solubilidade coloidal e não a cinética propriamente. O modelo foi utilizado com base nas séries de medidas de Oswald em uma das pesquisas em soluções dispersantes (detergentes) feitas na Alfa Laval (BERG, 1984), sendo estendido para o óleo de soja, palma, colza e girassol nos trabalhos citados acima. O ajuste deste modelo através da linearização dos pontos experimentais ( $C/C_0$  em função de  $t$ ) se dá somente para os primeiros minutos de clarificação [BRIMBERG, 1982, TOPALLAR, 1998, ZANOTTA, 1999]. O modelo não ajusta bem os dados para ensaios em batelada mais prolongados, exigindo a adequação do parâmetro cinético para diferentes intervalos do experimento. Desta forma, a constante cinética encontrada através da Equação 3.1 não representa a cinética global de adsorção, nem interpreta fisicamente o fenômeno, impossibilitando a avaliação do processo em escala industrial.

## ***CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS***

Neste capítulo são apresentadas as descrições dos equipamentos e as metodologias utilizadas nos ensaios cinéticos de clarificação de óleos vegetais comestíveis através de argilas ativadas.

### ***4.1. APARATO UTILIZADO***

Com o objetivo de simular em laboratório a etapa de clarificação do óleo vegetal nas condições de operação industrial, ensaios foram realizados em batelada para a coleta de dados cinéticos. Para este propósito, utilizou-se um balão de vidro de três bocas, uma para o agitador mecânico (marca Quimis, modelo Q235), outra para a linha de vácuo (fornecida através de uma bomba de vácuo J/B, modelo DV-200N-250, de capacidade de sete pés cúbicos por minuto) e a última para um termômetro de vidro, entrada de nitrogênio e coleta das amostras, um modelo adaptado de recomendação da AOCS (ZANOTTA, 1999). Para a realização dos ensaios, utilizou-se balão de 1000 e de 250 mL. O balão, contendo o óleo a ser submetido à clarificação (óleo neutro), é aquecido através de uma manta de aquecimento (marca

Quimis, modelo 321 A25), mantendo a temperatura do óleo constante durante o experimento. A parte superior do balão de vidro que não fica em contato direto com a manta térmica é envolvida com papel alumínio. Com isto, evita-se a interferência da luminosidade no produto, que está sensível às reações de natureza oxidativa, além de contribuir na diminuição de perdas de calor do sistema para o meio externo. O sistema é ilustrado na Figura 4.1.

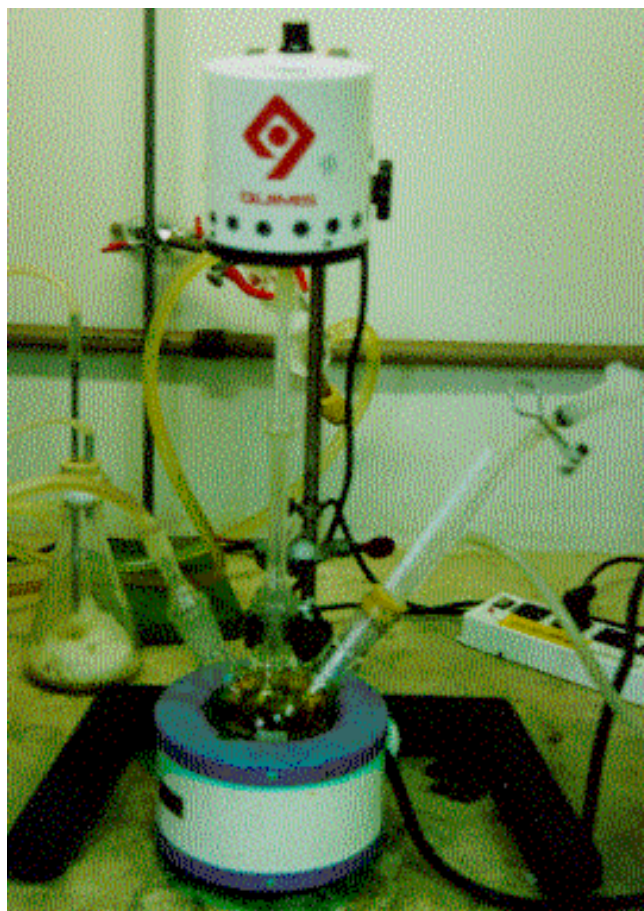


Figura 4.1- Aparato utilizado para nos ensaios de clarificação de óleo vegetal.

A Figura 4.2 esquematiza o conjunto de equipamentos utilizado para a realização dos ensaios cinéticos.

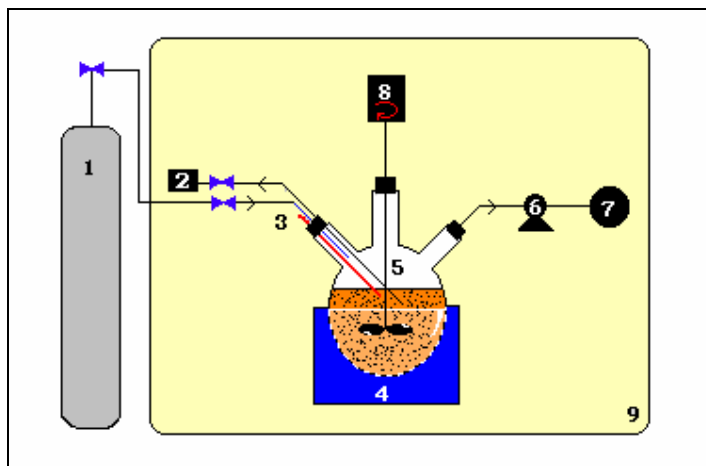


Figura 4.2- Esquema dos equipamentos utilizados nos ensaios cinéticos. (1) cilindro de nitrogênio; (2) coletor de amostras; (3) termômetro de vidro; (4) manta de aquecimento; (5) adsorvedor; (6) bomba de vácuo; (7) exaustor; (8) agitador mecânico; (9) capela.

## ***4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL***

Para a realização dos experimentos e análise, foram utilizadas as metodologias recomendadas pela AOCS (2000), que fornece mais de 400 métodos oficiais relacionados às tecnologias de óleos, gorduras e sabões.

### ***4.2.1. Preparação das Amostras de Óleo e Terra***

As amostras de óleos e terras utilizadas para a realização dos ensaios foram gentilmente cedidas pela Santista Alimentos S.A. (Unidade de Gaspar).

Em relação à avaliação das terras utilizadas na clarificação de óleos vegetais e de outros adsorventes utilizados para o mesmo fim, o método

oficial da AOCS (AOCS-Cc8f-91(97)) estabelece o seguinte procedimento para ensaios de clarificação:

- ⇒ O óleo deve ser seco a 60°C por 15 minutos sob vácuo;
- ⇒ O vácuo deve ser interrompido com nitrogênio para a adição da terra (Figura 4.3);
- ⇒ Seguindo de vácuo restaurado, elevar a temperatura até a temperatura desejada para a realização do ensaio.

Para a realização dos ensaios cinéticos, não se adotou a temperatura recomendada pelo método oficial porque as temperaturas trabalhadas nos ensaios, que por sua vez são de interesse industrial, são maiores que 60°C. Portanto, utilizou-se como temperatura de secagem do óleo, as temperaturas de cada ensaio (superiores à 80°C) para evitar a umidade excedente.

O critério adotado consiste em submeter o óleo ao aquecimento sob a eficiente agitação de 1740 rpm, vácuo de aproximadamente 640 mmHg de pressão negativa e alimentação de nitrogênio até a temperatura desejada para a realização dos ensaios (tempo de estabilização da temperatura de aproximadamente 25 minutos). Após a estabilização da temperatura, o vácuo é então interrompido para a adição do adsorvente (previamente seco) e imediatamente restaurado. Mantém-se estas condições por duas horas, período desejado para a realização dos ensaios a fim de alcançar o ponto de equilíbrio e observar nos pontos experimentais um comportamento típico de possíveis reações de natureza oxidativa. Estas reações são favorecidas a partir de um certo tempo de contato do óleo com a argila ativada.

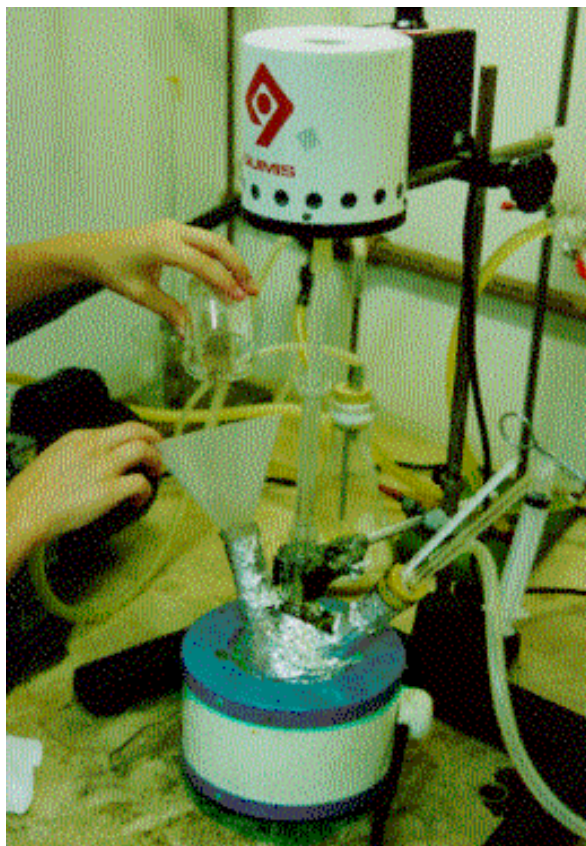


Figura 4.3- Adição da terra: vácuo interrompido com nitrogênio.

Em relação ao adsorvente utilizado, para evitar a umidade no processo, este foi submetido à estufa (de marca Biomatic referência 305-103) a 110°C por 3 horas (dependendo das características da argila, verificou-se em alguns ensaios a necessidade de submetê-las vinte e quatro horas em estufa a 105°C, a fim de garantir que um grau de umidade excedente venha interferir negativamente na despigmentação do óleo). Embora este não seja o procedimento usual da indústria, torna-se necessário padronizar o adsorvente, uma vez que o teor de umidade é variável em função das características físico-químicas do adsorvente e das condições ambientais. Outro atributo importante para que se faça tal procedimento é o fato de que as constantes cinéticas posteriormente calculadas a partir dos dados experimentais não devem ser mascaradas por reações paralelas que interferem na cor do óleo durante a sua clarificação. Após a secagem e estabilização da temperatura em dessecador, a terra foi pesada em uma



balança analítica de precisão (marca GEHAKA, modelo BG200) e adicionada ao óleo em uma proporção pré-estabelecida, da qual parte de uma relação mássica de terra em óleo.

#### ***4.2.2. Coleta e Preparação das Amostras***

Os dados foram coletados de tempos em tempos durante o processo de clarificação. A distribuição da coleta durante o período de duas horas de ensaio é feita de forma a revelar um perfil completo da cinética de clarificação do óleo. Ensaios em batelada revelam que os primeiros pontos são visivelmente mais significativos, ou seja, a velocidade com que o óleo é clarificado tende ao máximo em um pequeno intervalo de tempo de contado do adsorvente com o óleo. Portanto, os primeiros pontos merecem maior atenção, pois são eles que determinam a cinética da despigmentação.

Para a corrida das coletas das amostras, acoplou-se a uma das bocas do balão uma seringa, onde cerca de 2mL da mistura foram coletados, apenas o suficiente para as posteriores diluições e sem a interferência no volume da mistura até o final do ensaio. Em cada coleta, o vácuo é interrompido, permanecendo a alimentação de nitrogênio no sistema e, logo em seguida, o vácuo é restaurado (Figura 4.4).

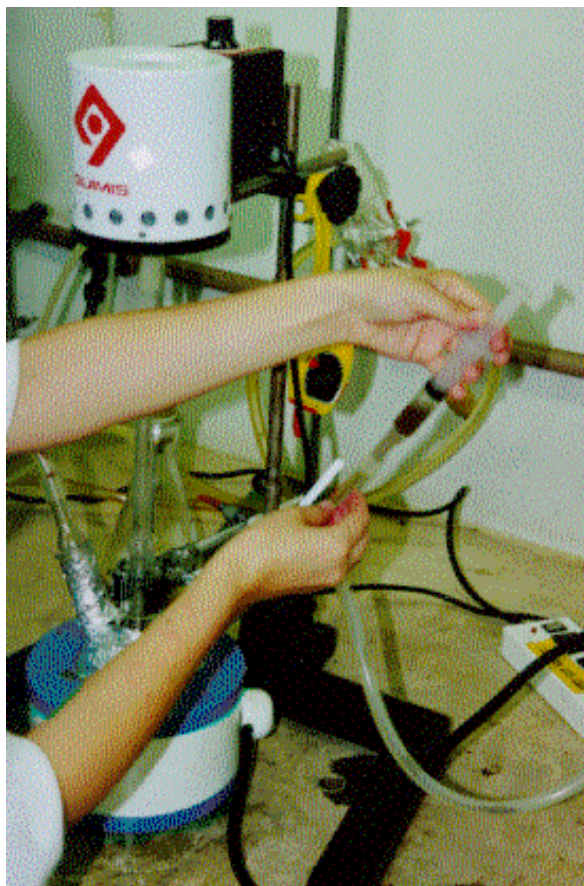


Figura 4.4- Coleta das amostras durante os ensaios de clarificação.

Imediatamente após cada coleta, transporta-se o volume coletado através da seringa para tubos de ensaios. Estes permanecem em um banho de gelo, para interromper o fenômeno de adsorção até serem submetidos à centrifugação para a separação do óleo e da terra (conforme ilustrado na Figura 4.5).

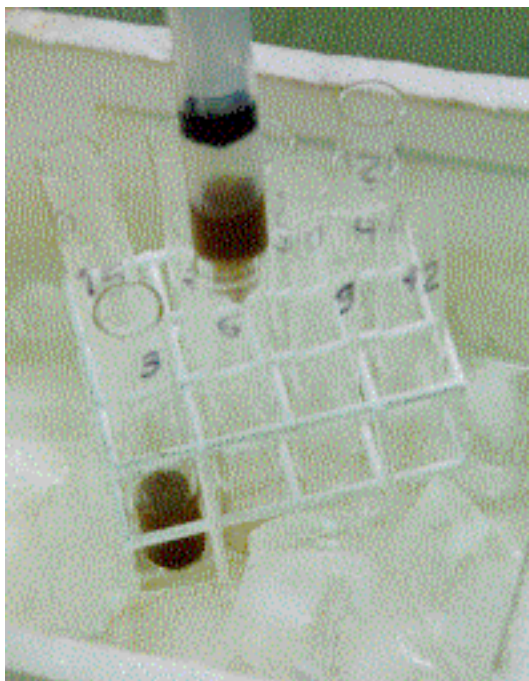


Figura 4.5 - Amostras submetidas ao banho de gelo a fim de interromper a adsorção.

As amostras coletadas são centrifugadas (centrífuga de marca Presvac DCS-16RV) em velocidade de 8 rpm por 10 minutos. Em seguida são diluídas em óleo clarificado industrialmente na proporção de 4:1 em peso, utilizando-se para tal procedimento uma balança eletrônica de precisão (marca Gehaka, modelo BG1000). As diluições foram feitas nesta proporção para permitir que as amostras estejam em uma faixa confiável de leitura de absorbância. Para tal, utilizou-se um espectrofotômetro digital (modelo 724 – Visível). O padrão utilizado para calibração do aparelho foi o próprio óleo branqueado industrialmente, o diluente das amostras. Utilizou-se para as leituras feitas em absorbância o comprimento de onda da luz visível de 420 nm (ZANOTTA, 1999), comprimento de onda onde os pigmento de interesse, a clorofila, e  $\beta$ -caroteno absorvem com grande intensidade.

A seguir é apresentado um esquema sintetizado do procedimento para a coleta dos dados.

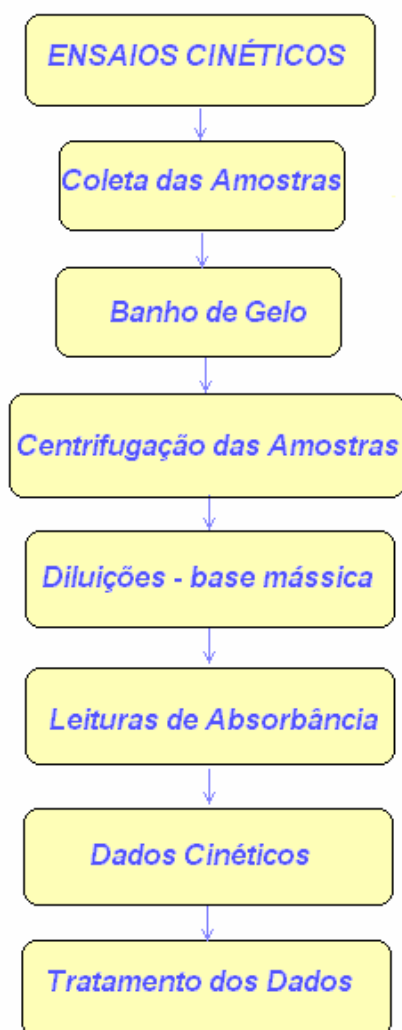


Figura 4.6- Fluxograma do procedimento adotado para a coleta dos dados.

### ***4.3. ENSAIOS REALIZADOS***

Para a melhor avaliação do perfil cinético da clarificação de óleos vegetais, realizaram-se experimentos cinéticos, de forma a trabalhar com variáveis significativas do processo, tais como: tipo de adsorvente,

percentagem de adsorvente, temperatura de operação, variação da umidade no sistema, óleos provenientes de duas espécies vegetais oleaginosas e índice de acidez. Como a cinética da clarificação do óleo recebe a contribuição do conjunto destas variáveis, elas foram avaliadas isoladamente, a fim de se entender a contribuição de cada uma no sistema.

#### ***4.3.1 – Importância da Temperatura de Operação***

A temperatura é uma variável importante, que determina a velocidade de adsorção do pigmento. Todavia também pode alterar a cor do produto, catalisando reações indesejáveis de deterioramento e oxidação, a partir de um determinado tempo de contato do óleo com o adsorvente. É importante salientar que outros fatores também provocam tais reações, mas devem ser estudados separadamente como justificado acima.

A fim de avaliar a cinética e encontrar os seus parâmetros, fixou-se o tipo e a percentagem de terra utilizada, trabalhando-se de cinco a quatro temperaturas pré-estabelecidas para cada ensaio (BRIMBERG 1982; TOPALLAR, 1998b). Além das temperaturas escolhidas estarem na faixa de interesse industrial, o procedimento adotado permitiu encontrar os parâmetros cinéticos através do ajuste do modelo proposto com os dados experimentais (apresentados e discutidos no Capítulo V).

### ***4.3.2 – Influência da Percentagem de Adsorvente***

Todos os adsorventes testados foram submetidos à pré-secagem em estufa, como descrito anteriormente.

Para a realização do estudo isolado das propriedades adsorptivas das terras utilizadas, fixaram-se a temperatura, o tipo de adsorvente e o tipo de óleo para a realização dos ensaios cinéticos. Realizaram-se quatro ensaios utilizando-se uma argila comercial (Fulmont F180), variando-se sua dosagem no óleo submetido à clarificação.

Tais ensaios revelaram a forte contribuição da dosagem de terra na velocidade de clarificação, como seria de se esperar, bem como a dosagem ideal de terra para uma dada temperatura e concentração de pigmento no óleo neutro.

### ***4.3.3 – Influência do Tipo de Adsorvente***

Os ensaios cinéticos foram realizados com distintos adsorventes para a avaliação e comparação dos parâmetros cinéticos calculados através do modelo cinético proposto.

Os dados cinéticos foram coletados utilizando-se dois adsorventes comerciais, Tonsil Actisil 220 FF (resultados obtidos por ZANOTTA, 1999) e Fulmont F180, e uma argila natural, ativada no Laboratório de Tecnologias Integradas, (*InteLAB*), vinculado ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. A argila natural foi recebida de Mendoza, Argentina e posteriormente ativada

com HCl, 20 % p/p. Este material está sendo estudado e desenvolvido no laboratório (FOLETO; 2000). O adsorvente desenvolvido foi designado MC20, onde M é o nome comercial da argila, C é relativo ao ácido utilizado (ácido clorídrico) e 20 corresponde à concentração do ácido (20%).

#### ***4.3.4. Interferência da Umidade***

A presença significativa de umidade tanto no óleo quanto no adsorvente é indesejável no processo de clarificação. A presença de água no sistema favorece reações paralelas de natureza oxidativa da molécula de triglicerídeo que compõe o óleo (BRIMBERG, 1982).

Objetivando avaliar a interferência da água no sistema, realizaram-se dois ensaios cinéticos com a argila ativada, preparada no laboratório (MC20), como citado anteriormente. Para os primeiros ensaios, a argila, de partículas muito finas (de natureza higroscópica) foi seca em estufa a uma temperatura de 60 °C, apenas o suficiente para a retirada do excesso de umidade após sua ativação ácida realizada em laboratório. Para ensaios cinéticos posteriores, secou-se a mesma argila por vinte e quatro horas em estufa, a 105°C.

Os ensaios cinéticos foram realizados fixando-se a percentagem de terra, e variando-se a temperatura de trabalho. Tais resultados revelam a interferência da umidade nos dados cinéticos, sendo os mesmos abordados no capítulo de resultados e discussão.

#### ***4.2.5. Índice de Acidez***

O aumento da acidez, o qual usualmente é expressa em percentagem de ácido oléico, como sugerido pelo método oficial da AOCS (Ca 5a-40), ocorre quando há uma combinação de algumas variáveis tais como temperatura, dosagem de terra ativada, presença de sabões no óleo e umidade. Nota-se, na prática industrial (ANDERSEN, 1962), que este aumento está geralmente relacionado a condições extremas de temperatura, dosagem de terra, teores de sabão e umidade. Para evitar tais condições operacionais no processo de clarificação, procura-se manter uma boa qualidade do óleo desde a primeira etapa de refino, buscando manter os parâmetros do produto dentro de uma faixa desejável. Porém, dependendo da matéria-prima, estas condições são às vezes ultrapassadas e podem comprometer a qualidade do óleo.

Partindo do interesse em identificar as variáveis que interferem no aumento da acidez e o reflexo destas na cinética de clarificação do óleo vegetal, ensaios foram realizados aumentando-se a dosagem de terra a fim de relacioná-la com o efeito ácido causado no óleo durante a clarificação. O procedimento aplicado está de acordo com o método oficial da AOCS (Ca5a-40), com algumas adaptações consideradas desejáveis.

##### Procedimento:

- ⇒ A primeira amostra é feita com óleo neutro ( $t=0$ );
- ⇒ As amostras (mistura de óleo e terra) foram centrifugadas e pesadas (6g);



⇒ Em seguida adicionou-se 50 mL de álcool etílico neutro (o álcool é previamente neutralizado: 600 mL de álcool adicionado de 1 mL de fenoftaleína, titulado com hidróxido de sódio até viragem para cor levemente rosa);

⇒ As amostras são ligeiramente aquecidas para melhor dissolução;

⇒ Adiciona-se 3 gotas de fenoftaleína e titula-se com hidróxido de sódio 0,015 N. O ponto de viragem dá-se quando a solução alcança coloração levemente rosa.

A acidez livre é expressa em % de ácido oléico pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ de ácido oléico} = \frac{V \cdot N \cdot 28,2}{P} \quad (4.1)$$

onde:

V = volume de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL);

N = normalidade do hidróxido de sódio (N);

P = peso da amostra (g).

#### ***4.2.6. Tratamento dos Dados***

Os dados cinéticos, obtidos em absorbância, foram adimensionalizados, gerando-se perfis cinéticos de  $C/C_0$  (concentração adimensional dos pigmentos que conferem cor ao óleo) em função do tempo de ensaio (minutos), com base na Lei de Beer-Lambert (BRIMBERG, 1982; TOPALLAR, 1998; ZANOTTA, 1999; OLIVEIRA e PORTO, 2000).

Sabe-se que, pela Lei de Beer-Lambert, a concentração relativa de componentes que dão cor à solução é proporcional à absorvância relativa das amostras), ou seja:

$$\frac{A}{A_o} \propto \frac{C}{C_o} \quad (4.2)$$

onde  $C_o$  é concentração inicial de pigmento.

O dados cinéticos foram ajustados através de um modelo cinético proposto neste trabalho (Capítulo V). As constantes de velocidade foram obtidas utilizando-se o programa Origin (versão 5.0) através da otimização do parâmetro do modelo.

## ***CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO***

Neste capítulo são apresentados dados cinéticos do processo de clarificação de óleos vegetais, gerados a partir da metodologia descrita no Capítulo IV. São reportados também os parâmetros cinéticos, calculados a partir de um modelo que representa os dados experimentais, o qual foi proposto neste trabalho, seguidos de análise e discussão.

### ***5.1. CINÉTICA DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS***

A clarificação do óleo através de adsorventes (argilas) é um fenômeno complexo que recebe a contribuição de um conjunto de variáveis. Estas variáveis determinam a cinética de clarificação. Neste item são apresentados os efeitos nos dados cinéticos gerados através da contribuição de algumas variáveis que se revelam determinantes na

eficiência do processo, como por exemplo temperatura e dosagem de adsorvente.

Amostras de óleos de soja e milho foram testadas. Os dados cinéticos de clarificação do óleo de soja foram gerados utilizando-se dois tipos de adsorventes, um comercial (Fulmont F180) e o outro preparado em laboratório (argila MC20). Os dados cinéticos do óleo de milho foram gerados utilizando-se apenas um adsorvente comercial (Fulmont F 180). As análises das amostras de óleo são apresentadas nas Tabelas 5.1. e 5.2.

**Tabela 5.1. Análise das amostras de óleo de soja.**

<b>Testes</b>	<b>Neutro</b>	<b>Branqueado</b>
Acidez (%)	0,067	0,91
Sabão (ppm)	8,10	0,00
Umidade (%)	0,16	0,35
Fósforo (ppm)	5,50	2,62
Cor: Vermelho	9,6	3,6
Cor: Amarelo	70	70
Cor: Azul	0,0	0,0
Neutro	0,8	1,2
Clorofila (ppm)	0,70	0,02

Fonte: Santista Alimentos - amostras óleo de soja analisadas em 30/06/2000.

**Tabela 5.2. Análise das amostras de óleo de milho.**

<b>Testes</b>	<b>Neutro</b>	<b>Branqueado</b>
Acidez (%)	0,031	0,067
Sabão (ppm)	40,42	0,00
Umidade (%)	0,169	0,04
Fósforo (ppm)	3,63	2,8
Cor: Vermelho	8,3	2,8
Cor: Amarelo	35	56,4
Cor: Azul	0,0	0,0
Neutro	1,0	1,0
Clorofila (ppm)	0,0	0,0

Fonte: Santista Alimentos - amostras de óleo de milho (média da produção dos meses de novembro e dezembro de 2000).

### ***5.1.1. Influência da Temperatura***

A temperatura é uma variável de grande importância no processo por ter uma contribuição direta na constante de velocidade de clarificação, como mostra a Figura 5.1.

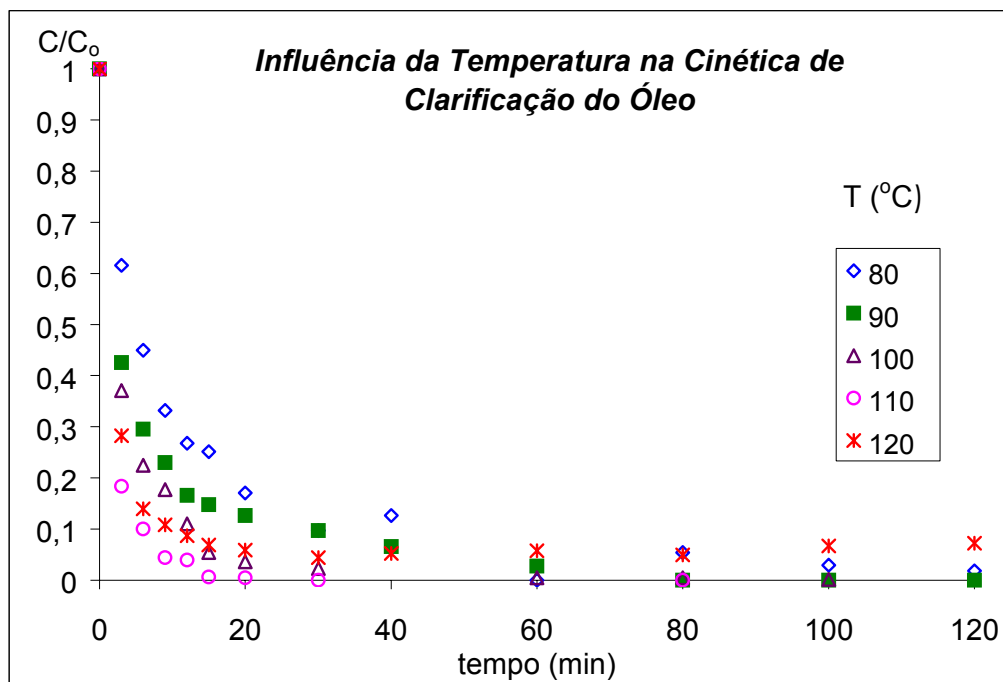


Figura 5.1 - Influência da temperatura durante a clarificação do óleo de soja utilizando 1% de adsorvente comercial Fulmont F180.

A temperatura pode determinar o tempo de contato óleo/terra necessário para se alcançar a coloração do óleo clarificado padrão ( $C/C_0=0$ ). Geralmente, a temperatura de operação é mantida em uma faixa previamente conhecida, para evitar a fixação de cor no produto através de um efeito oxidativo, por exemplo, provocado por uma temperatura muito alta. A Figura 5.1 mostra as curvas cinéticas para cada temperatura de operação, e é notável o escurecimento do óleo a partir de 110°C, bem como a diminuição na velocidade de clarificação. O escurecimento, observado após longo tempo de ensaio, é atribuído à oxidação do triglicerídeo e à degradação dos componentes do óleo.

A Figura 5.2 revela o efeito da fixação de cor, causado pelo excesso de temperatura, que ocorre a partir dos primeiros minutos de ensaio.

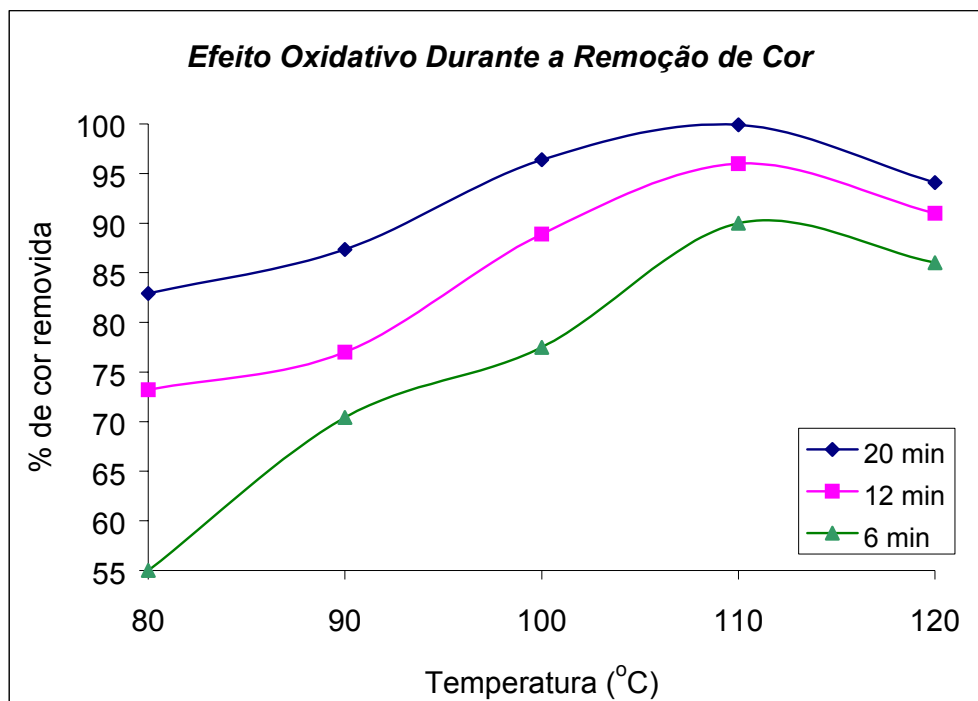


Figura 5.2 - Influência da temperatura na remoção de cor utilizando 1% de adsorvente Fulmont F180 (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).

Nota-se que a remoção de cor aumenta continuamente para tempos de 6 a 20 minutos de operação, em relação às temperatura de 80 a 110 °C. A partir de 110 °C, ocorre um escurecimento de aproximadamente 5 % em relação à remoção de cor máxima atingida, para todos os tempos. Este comportamento impõe um limite prático para a temperatura de operação, evitando-se assim o efeito de uma elevação na temperatura sobre o fenômeno de adsorção e a possível destruição, formação ou estabilização de cor causada pelo calor.

### 5.1.2. Influência da Dosagem de Terra

A dosagem de terra tem um efeito bastante significativo, tanto na velocidade de clarificação (Figura 5.3), quanto na eficiência da remoção de cor (Figura 5.4).

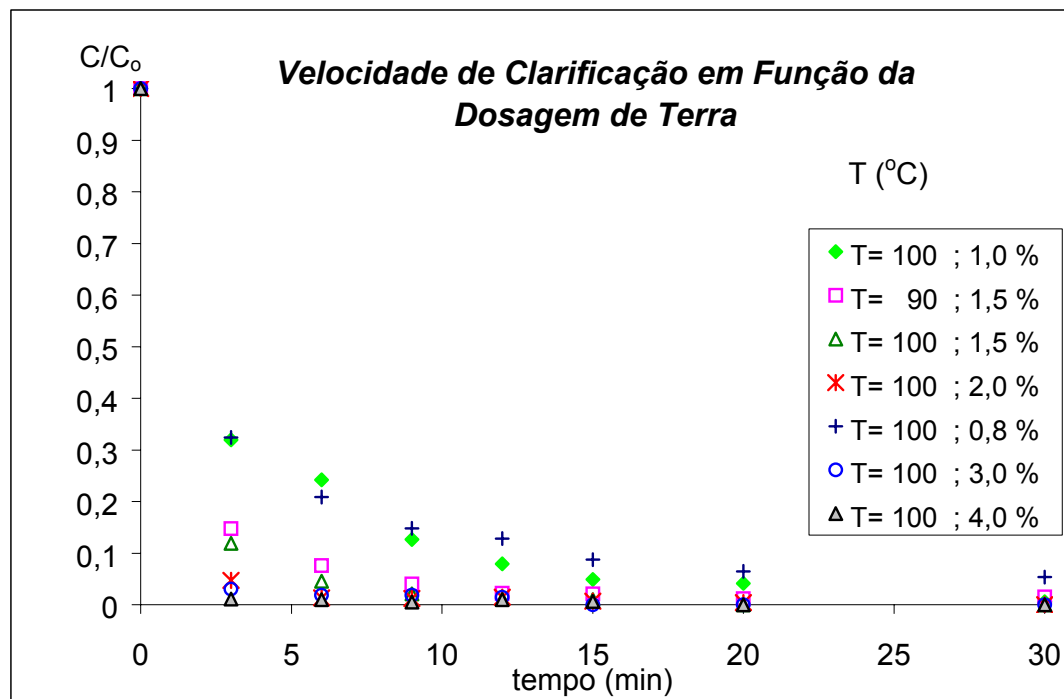


Figura 5.3 - Influência da dosagem de adsorvente durante a clarificação do óleo de soja utilizando adsorvente comercial Fulmont F180.

Utilizou-se dosagens de terra em excesso a fim de avaliar casos limites do efeito desta variável na despigmentação do óleo. Analisando a Figura 5.3, percebe-se que o efeito da temperatura sobre a cinética pode ser compensado pela dosagem de terra. Trabalhando a uma temperatura de 90°C e 1,5% de terra e a 100°C e 1% de terra, a velocidade de despigmentação é semelhante. Para dosagens de 3 e 4 % de terra, a clarificação do óleo se dá rapidamente, alcançando a cor do óleo padrão ( $C/C_0 = 0$ ) nos primeiros minutos. A Figura 5.4 mostra que a dosagem de terra pode determinar o tempo de clarificação para alcançar a cor do óleo



padrão. Na prática, isto é possível, desde que não se trabalhe com quantidades excessivas de terra. O efeito da remoção de cor se dá através da combinação de dosagem de terra, temperatura e tempo de clarificação. Estas variáveis podem ser facilmente manipuladas durante o processo.

A indústria utiliza o mínimo de terra possível, de acordo com as necessidades de cada matéria prima, com o objetivo de se alcançar a cor padrão do óleo. O excesso de terra aumenta a acidez do produto. Este fato deve ser corrigido em alguma etapa seguinte do refino, porém, o alto índice de acidez é um sinal de que o triglicerídeo foi hidrolisado e, neste caso, a perda do óleo é irreversível.

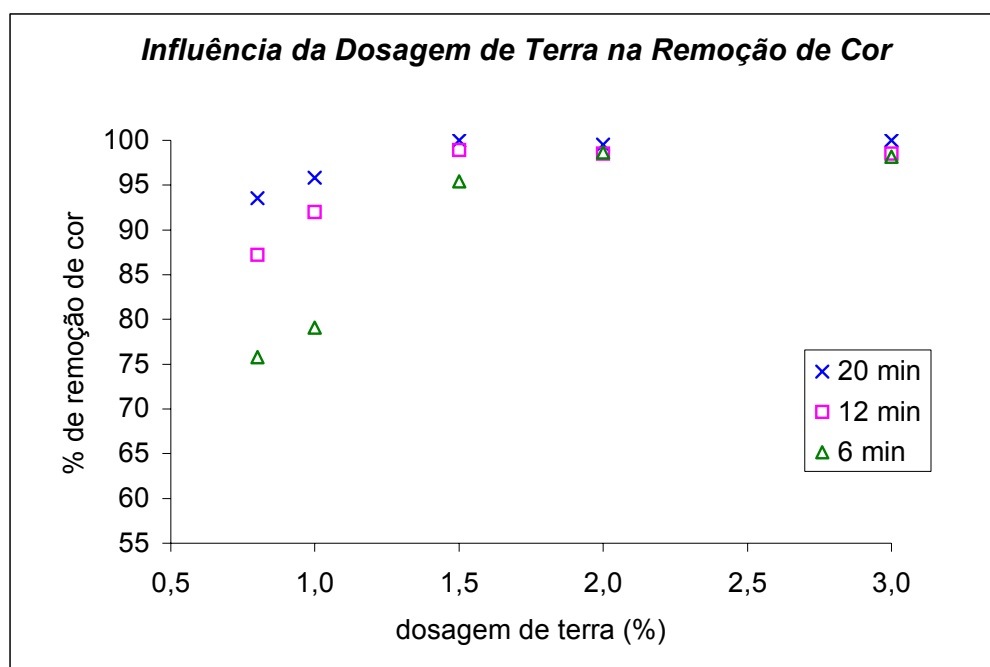


Figura 5.4 - Influência da dosagem de terra na remoção de cor -  $T=100^{\circ}\text{C}$ , adsorvente Fulmont F180 (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).

### 5.1.3. Influência da Umidade

A presença significativa de umidade pode interferir negativamente na cinética de clarificação ou mesmo na remoção de cor, como citado nos trabalhos de BRIMBERG (1982) e HOWES *et al.* (1994).

As Figuras 5.5 a 5.7 apresentam diferença na eficiência do processo de clarificação para as condições de umidade testadas no presente trabalho.

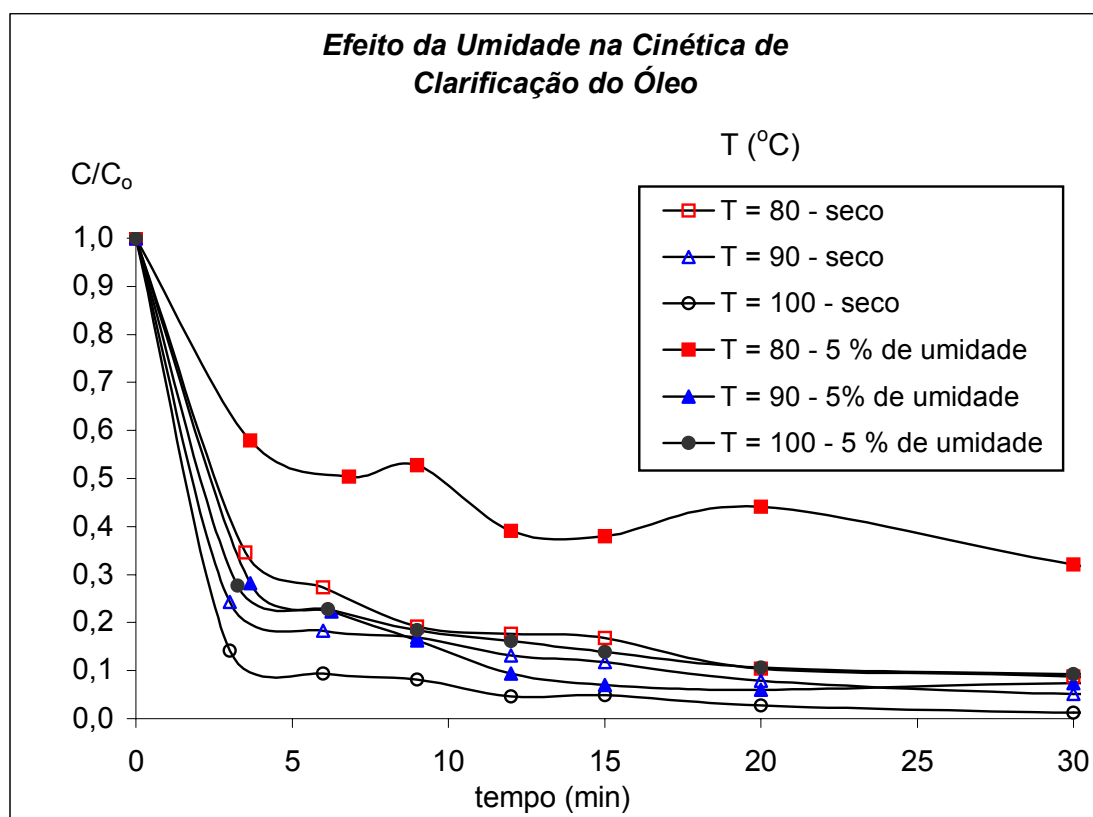


Figura 5.5 - Influência da presença de umidade durante a clarificação do óleo de soja utilizando 1% de adsorvente MC20.

A Figura 5.5 apresenta as curvas cinéticas reveladas a partir do uso de um adsorvente seco e outro com 5% de umidade. Percebe-se que a velocidade de clarificação é mais lenta, quando existe a presença de umidade. Este efeito pode ser gradativamente compensado por temperaturas de operação superiores a 90 °C. Porém, como mostrado nesta figura (para 100 °C – 5% de umidade), dependendo do seu teor, a água presente pode provocar reações de natureza oxidativa. Neste caso a eficiência do processo é prejudicada, mesmo operando-se com temperaturas superiores a 90 °C.

A presença de umidade, é responsável pelos pontos que mostram um comportamento oscilatório na clarificação, principalmente a temperaturas mais baixas (80 °C), que não permitem a evaporação do excesso de água no sistema. Estas oscilações também foram evidenciadas nos trabalhos de BRIMBERG (1982) e ZANOTTA (1999). BRIMBERG (1982) também atribui o comportamento oscilatório devido à presença de umidade, que pode provocar reações de oxi-redução, revelando tal comportamento.

A Figura 5.6 representa a remoção de cor em função da temperatura de operação, para diferentes tempos do processo. O gráfico revela que, para a terra seca, existe uma tendência aproximadamente linear da remoção de cor com a temperatura, o que não ocorre para a terra úmida, revelando um comportamento de remoção de cor oscilatório em função também da temperatura de operação (Figura 5.7).

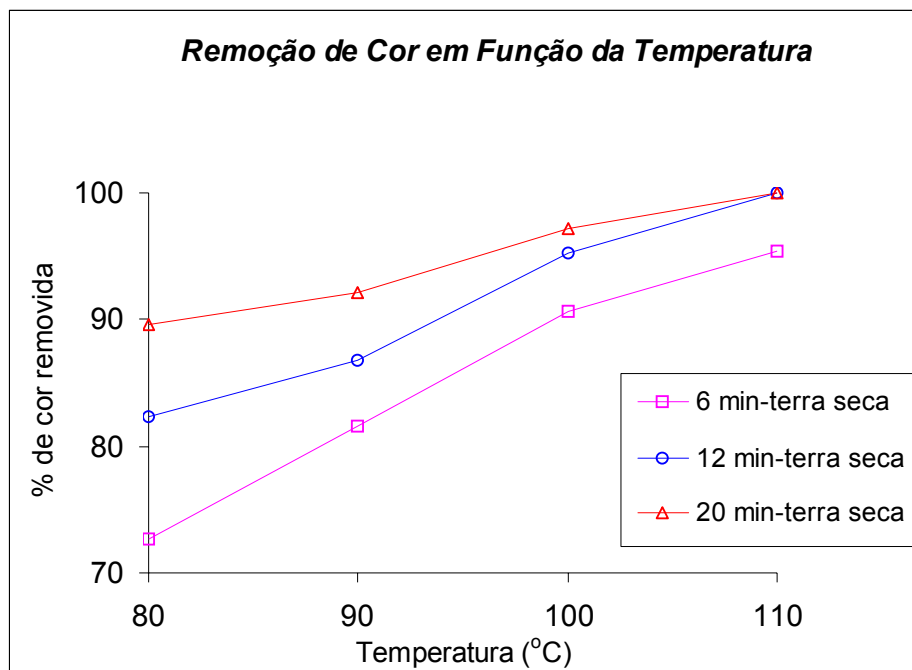


Figura 5.6 - Remoção de cor em função da temperatura – 1% de adsorvente MC20 (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).

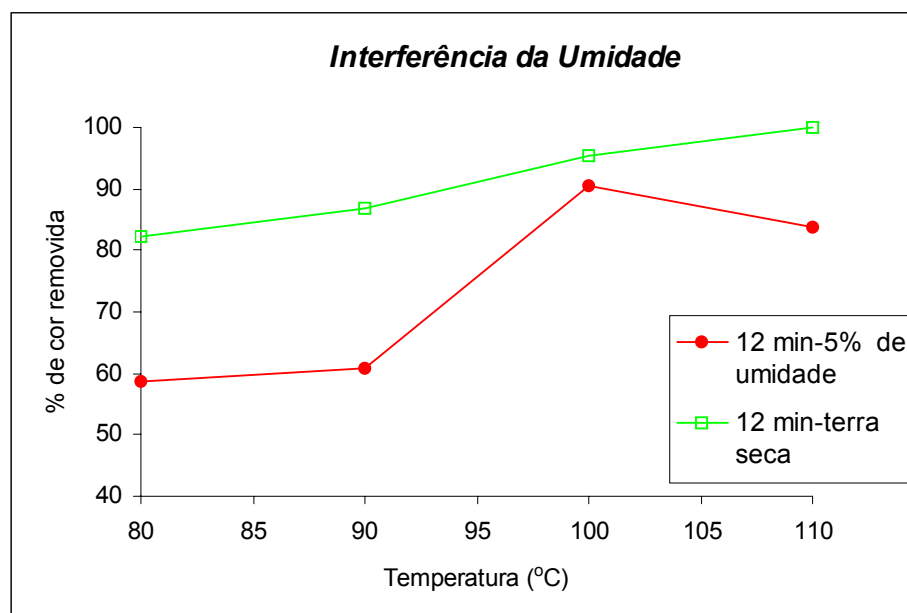


Figura 5.7 - Remoção de cor em função da presença de umidade na terra MC20 utilizando dosagem de 1% (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).

Como o excesso de terra ocasiona o aumento da acidez no óleo, dados de acidez foram coletados durante os ensaios de clarificação, na tentativa de buscar a relação entre o aumento da acidez com as dosagens de terra. A Figura 5.8 mostra o aumento da acidez em função das dosagens de terra para diferentes tempos de ensaios de clarificação.

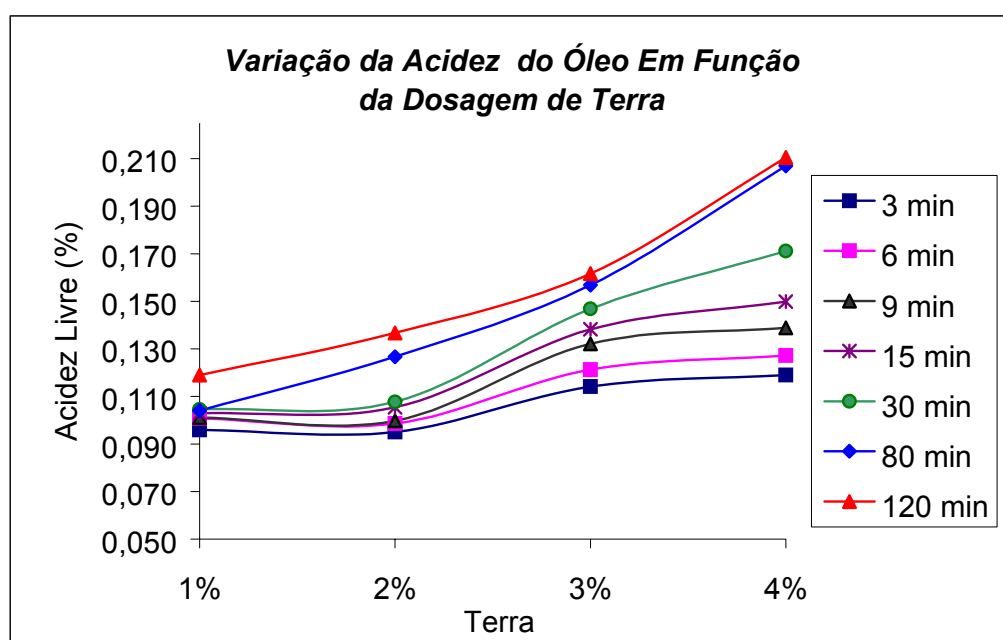


Figura 5.8 – Aumento da acidez do óleo em função da dosagem de adsorvente para diferentes tempos de ensaios de clarificação (sistema: óleo de soja/adsorvente Fulmont F 180, T=100°C).

Percebe-se pelas curvas que o aumento da acidez é ocasionado pela contribuição das seguintes variáveis: tempo de clarificação e dosagem de adsorvente. Para cada ensaio realizado, nota-se o aumento da acidez já no primeiro ponto de cada ensaio, indicando a influência do tempo. A rancidez do óleo é um processo inevitável o qual se dá através de reações

por oxidação ou hidrólise, que podem ser catalisadas ou retardadas, dependendo das condições a que se expõe o produto.

A rancidez oxidativa forma hidroperóxidos (produtos de decomposição), e a rancidez hidrolítica forma diglicerídeos e ácidos graxos livres (perda de óleo). Para o caso em estudo, buscou-se analisar a influência de algumas variáveis nas condições do processo industrial e extrapolá-las na busca de dados que acentuem mais o fenômeno durante o processo de clarificação. A Figura 5.8 revela que, para dosagens maiores de 2%, a acidez aumenta acentuadamente. Portanto, o excesso de terra provoca maior perda do triglicerídeo (óleo) com provável formação de maior quantidade de ácidos graxos livres (BARRERA-ARELLANO, 2000). Para tempos inferiores a 15 minutos de clarificação, a acidez não se modifica muito. Sendo assim, para a combinação das seguintes variáveis: temperaturas superiores a 80 °C, dosagem de terra superior a 2% e tempo de clarificação superior a 15 minutos, causam um efeito mais pronunciado sobre o aumento da acidez no óleo. Percebe-se que, para dosagens até 2%, a acidez é praticamente constante, para tempos de 3, 6, 9 e 15 minutos de clarificação.

## ***5.2. MODELO CINÉTICO DE ADSORÇÃO***

Este trabalho adota uma abordagem muito utilizada em estudos de desativação de catalisadores heterogêneos para o fenômeno de adsorção de pigmentos, fazendo-se analogia entre os sítios envenenados irreversivelmente com o processo irreversível de adsorção. Procura também empregar com isto princípios simples de processos químicos, de acordo com a filosofia sugerida por LEVENSPIEL (1999), cuja idéia principal é reduzir ao máximo o número de parâmetros do problema (neste caso a constante cinética), desprezando-se parâmetros cuja a incerteza é da mesma ordem de grandeza dos valores medidos.

O modelo fenomenológico mais simples para o processo de adsorção irreversível pode ser escrito como  $A + S \rightarrow A \cdot S$ , onde  $A$  representa o pigmento sendo adsorvido e  $S$  o sítio de adsorção. O modelo cinético proposto pode ser justificado de acordo com as considerações dadas abaixo:

1. A velocidade de adsorção do pigmento, ou seja, a perda da cor do óleo depende de uma constante cinética de adsorção,  $k$ , influenciada pela temperatura de operação de clarificação, da concentração de pigmento no óleo,  $C$ , e da concentração de sítios de adsorção,  $n_s$ .

2. Sabe-se que, pela Lei de Beer-Lambert, a concentração relativa de componentes que dão cor à solução é proporcional à absorbância relativa das amostras, ou seja, para soluções diluídas,

$$\frac{A}{A_o} \propto \frac{C}{C_o} \equiv \psi \quad (5.1)$$

onde  $C_o$  é concentração inicial de pigmento, e  $\psi$  é concentração adimensional de pigmento.

3. A agitação é suficientemente alta para que não haja limitação à transferência de massa no filme que envolve as partículas de adsorvente.

4. O processo de clarificação nos ensaios realizados é controlado cineticamente, pela etapa de adsorção, uma vez que o diâmetro da partícula adsorvente é pequeno o bastante para que as resistências difusivas no interior do poro não sejam significativas.

5. O processo de clarificação é suficientemente controlado para que não ocorram reações de natureza oxidativa.

6. São desprezados os efeitos oscilatórios na clarificação atribuídos às reações de oxi-redução.

Balanço molar para o pigmento no sistema em batelada:

$$\frac{dN}{dt} = -r_a \cdot W \quad (5.2)$$

Admitindo volume constante,

$$\frac{dC}{dt} = -r_a \cdot \frac{W}{V} \quad (5.3)$$

Assumindo a hipótese formulada em (1),

$$r_a = k_a \cdot n_s \cdot C \quad (5.4)$$

onde:

- $N$  = número de moles de pigmento (mol de pigmento);
- $C$  = concentração de pigmento (mol de pigmento /m<sup>3</sup> de óleo);
- $V$  = volume de óleo (m<sup>3</sup> de óleo);
- $W$  = massa de adsorvente (kg de sólido);
- $t$  = tempo da batelada (min);
- $k_a$  = constante cinética de adsorção (m<sup>3</sup><sub>óleo</sub>·mol<sup>-1</sup><sub>sítios</sub>·min<sup>-1</sup>);
- $r_a$  = velocidade de adsorção do pigmento (mol<sub>pig</sub>·kg<sup>-1</sup><sub>sólido</sub>·min<sup>-1</sup>);
- $n_s$  = moles de sítios /kg de sólido.

Substituindo a velocidade de adsorção e as variáveis adimensionalizadas na equação (5.3), temos:



$$\frac{d\psi}{dt} = -k_d \cdot n_{s0} \cdot \frac{W}{V} \cdot a \cdot \psi \quad (5.5)$$

com  $\psi = a = 1$  para  $t = 0$ ,

onde:

$\psi$  = concentração de pigmento adimensionalizada ( $C/C_o$ )

$n_{s0}$  = moles de sítios inicial /kg de sólido

$a$  = atividade =  $n_s/n_{s0}$

Balanço molar para o número de sítios ativos (atividade), em batelada:

$$\frac{dn_s}{dt} = -r_d \quad (5.6)$$

Considerando que cada molécula é adsorvida em um único sítio de adsorção, temos que:

$$r_d = k_d \cdot n_s \cdot C \quad (5.7)$$

onde:

$r_d$  = velocidade de desativação do adsorvente ( $\text{mol sítios kg sólido}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$k_d$  = constante cinética de desativação dos sítios ( $\text{m}^3_{\text{óleo}} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{pigmento}} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Fazendo as substituições e adimensionalizando a equação (5.6):

$$\frac{da}{dt} = -k_d \cdot C_o \cdot a \cdot \psi \quad (5.8)$$

Considerando que as velocidades adimensionais de descoramento do óleo e de perda de atividade dos sítios são iguais, obtém-se para as condições iniciais dadas:

$$\boxed{\frac{d\psi}{dt} = \frac{da}{dt} \quad \therefore \quad \psi = a} \quad (5.9)$$

Substituindo (5.9) em (5.5),

$$\frac{d\psi}{dt} = -k_a \cdot n_{so} \cdot \frac{W}{V} \cdot \psi^2 \quad (5.10)$$

ou

$$\boxed{\frac{d\psi}{dt} = -k_2 \cdot \psi^2} \quad (5.11)$$

onde:

$$k_2 = k_a \cdot n_{so} \cdot \frac{W}{V} \quad \therefore \quad k_a = \frac{k_2}{n_{so}} \cdot \frac{V}{W} \quad (5.12)$$

e a unidade de  $k_2$  é  $\text{min}^{-1}$ .

Substituindo (5.9) em (5.8):

$$\boxed{\frac{da}{dt} = -k_d \cdot C_o \cdot a^2} \quad (5.13)$$

Das equações (5.9), (5.11) e (5.13),

$$k_2 = k_d \cdot C_o \quad \therefore \quad k_d = \frac{k_2}{C_o} \quad (5.14)$$

Portanto, para  $\psi = a$ :

$$\boxed{k_2 = k_d \cdot C_o = k_a \cdot n_{so} \cdot \frac{W}{V}} \quad (5.15)$$

e tanto  $k_a$  quanto  $k_d$  podem ser avaliados diretamente a partir das curvas cinéticas adimensionalizadas, desde que se conheça  $C_o$ ,  $n_{so}$ ,  $W$  e  $V$ . Neste trabalho nos limitaremos à avaliação de  $k_2$  e sua variação com a temperatura e percentagem de adsorvente.

A hipótese de igualdade de velocidades para o decaimento de  $\psi$  e de  $a$  só é válida para o caso de considerar-se que a capacidade de remoção de pigmento (atividade) é diminuída numa proporção estequiométrica fixa em relação à remoção de substâncias que conferem cor ao óleo e que são direta e linearmente detectados no comprimento de onda escolhido para a análise de absorbância. Supõe-se, portanto, que outras substâncias, também passíveis de adsorção, tais como fosfolipídios, água, sabões, ácidos graxos livres, etc, interferem apenas proporcionalmente à medida que o óleo vai sendo clarificado.

### ***5.2.1. Parâmetros Cinéticos***

Os resultados dos ensaios de clarificação dos óleos de soja e milho para as condições estudadas mostram que, globalmente, o processo de adsorção segue, com boa aproximação, cinética de 2ª ordem de acordo com o modelo proposto. Os parâmetros cinéticos foram calculados através da Equação (5.11), com base nas hipóteses descritas anteriormente. As Figuras 5.9 e 5.10 representam os dados experimentais através do modelo cinético para as condições testadas.

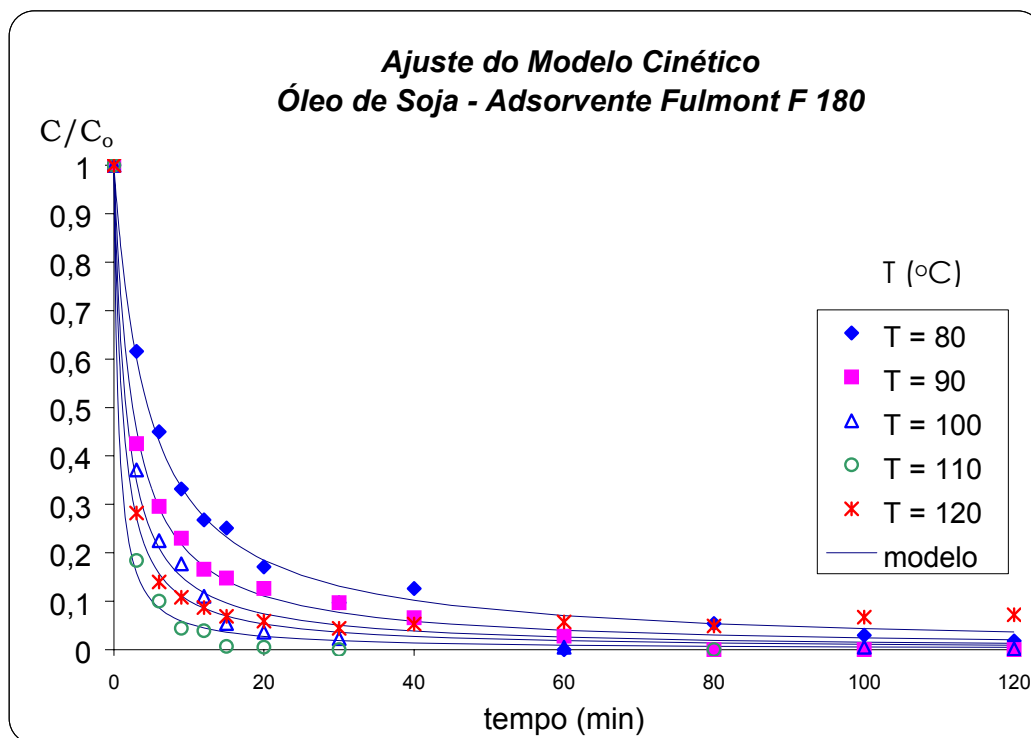


Figura 5.9 – Modelo cinético testado para o óleo de soja utilizando 1% de adsorvente Fulmont F180.

O modelo não prevê o efeito de reversão de cor (escurecimento), causado pela possível degradação do óleo quando sujeito a temperaturas elevadas, como mostrado na Figura 5.9 (perfil cinético gerado para a 120  $^{\circ}\text{C}$ ).

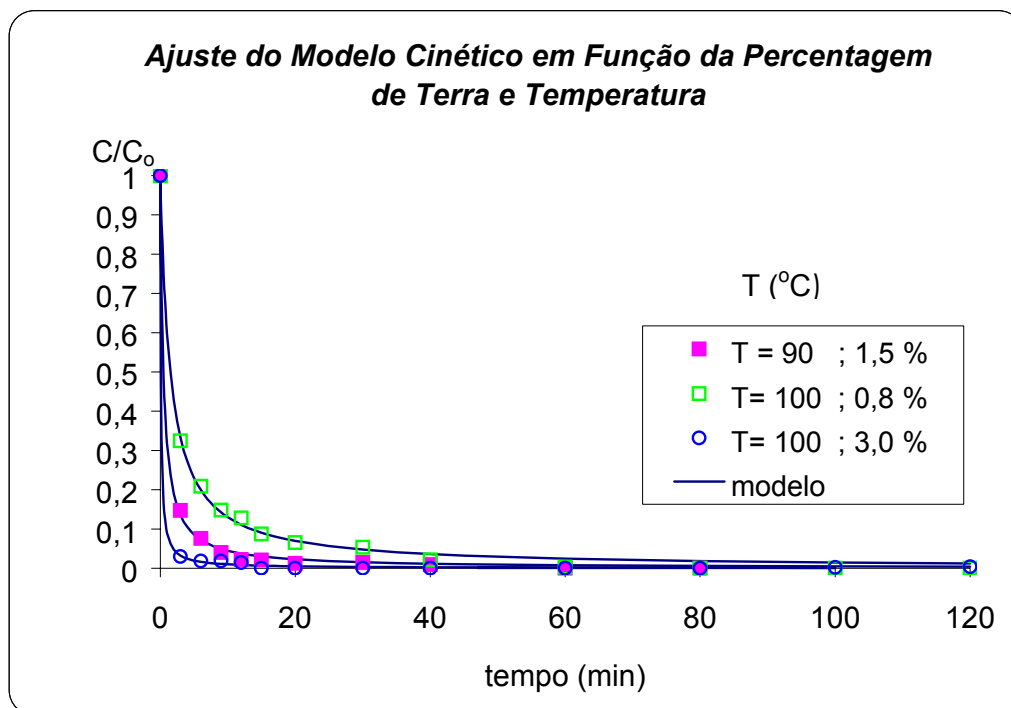


Figura 5.10- Ajuste do modelo cinético testado para o óleo de soja – adsorvente Fulmont F180.

Para a avaliação do efeito da dosagem de terra sobre a constante cinética, obtida a partir do ajuste do modelo com os dados, realizaram-se ensaios variando-se a dosagem de terra para uma temperatura de operação fixa. O modelo mostra um bom ajuste com os dados experimentais (Figura 5.10). Com base nas hipóteses que sustentam o modelo cinético, espera-se que a constante dependa linearmente da massa de adsorvente, e esta relação é apresentada na Figura 5.11.

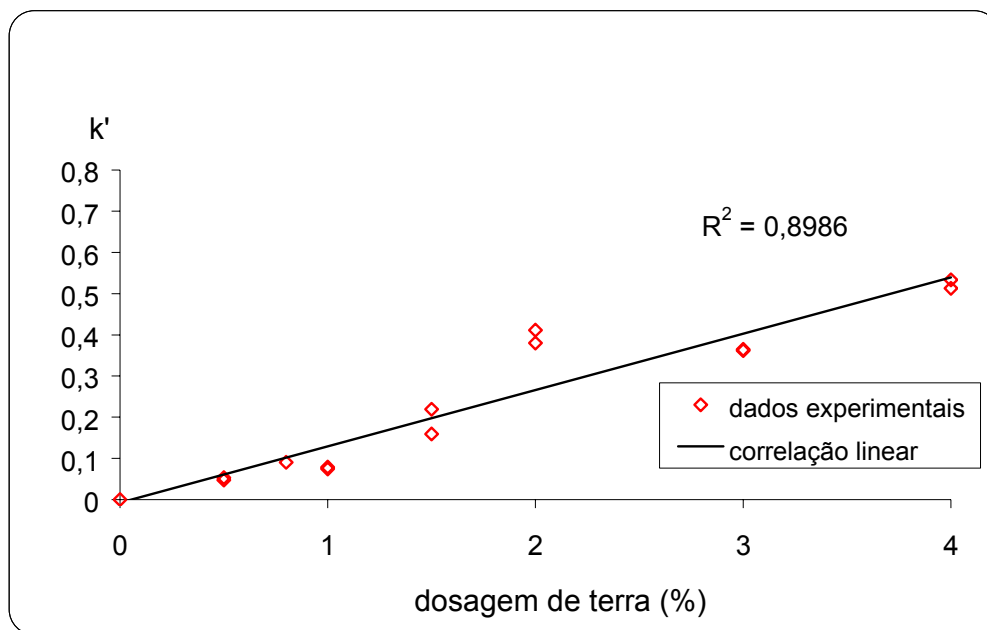


Figura 5.11 – Dependência da constante cinética com a dosagem de terra ( $k' = k_a n_{so} = \text{m}^3 \text{ de óleo} \cdot \text{kg de terra}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

A dependência da constante,  $k'$ , que é igual ao produto entre a constante cinética de adsorção ( $k_a$ ) e a concentração inicial de sítios ativos ( $n_{so}$ ), depende linearmente da massa de adsorvente. Para dosagens 2% verifica-se um desvio da linearidade, que pode ser atribuído à margem de erro experimental. Desconsiderando os pontos para 2% de adsorvente, a correlação linear é de 0,98. Portanto, a dependência linear de  $k'$  com massa de adsorvente sustentam as hipóteses do modelo cinético proposto.

Buscou-se avaliar o modelo para outros sistemas, variando por exemplo, o tipo de adsorvente. Para tal propósito, testou-se uma argila, preparada em laboratório (argila MC20). O modelo mostrou bom ajuste para as condições estudadas (Figura 5.12).

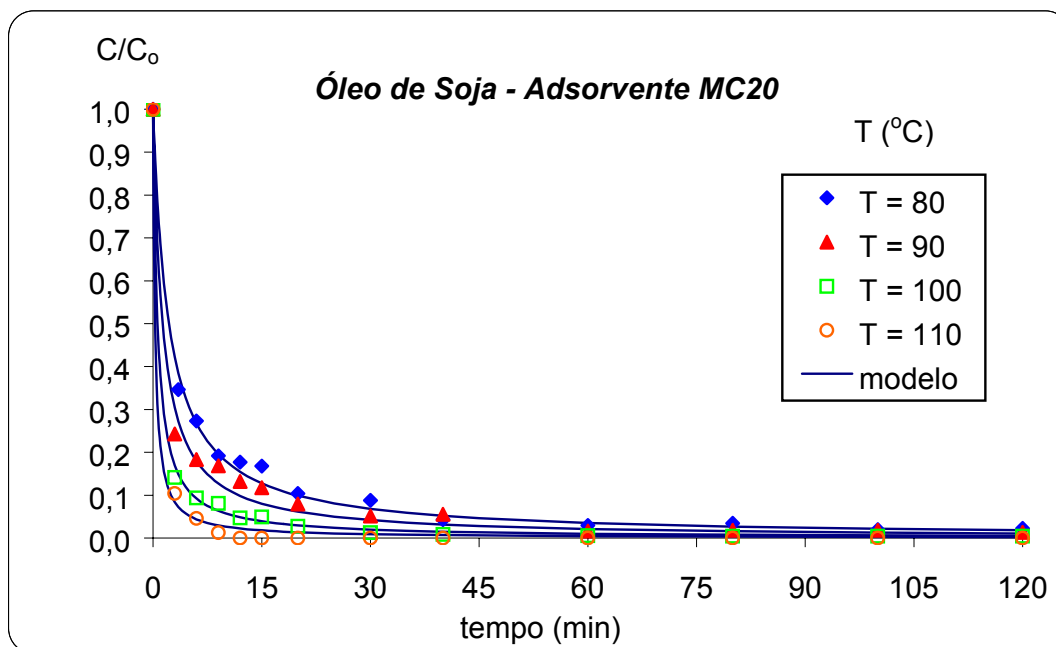
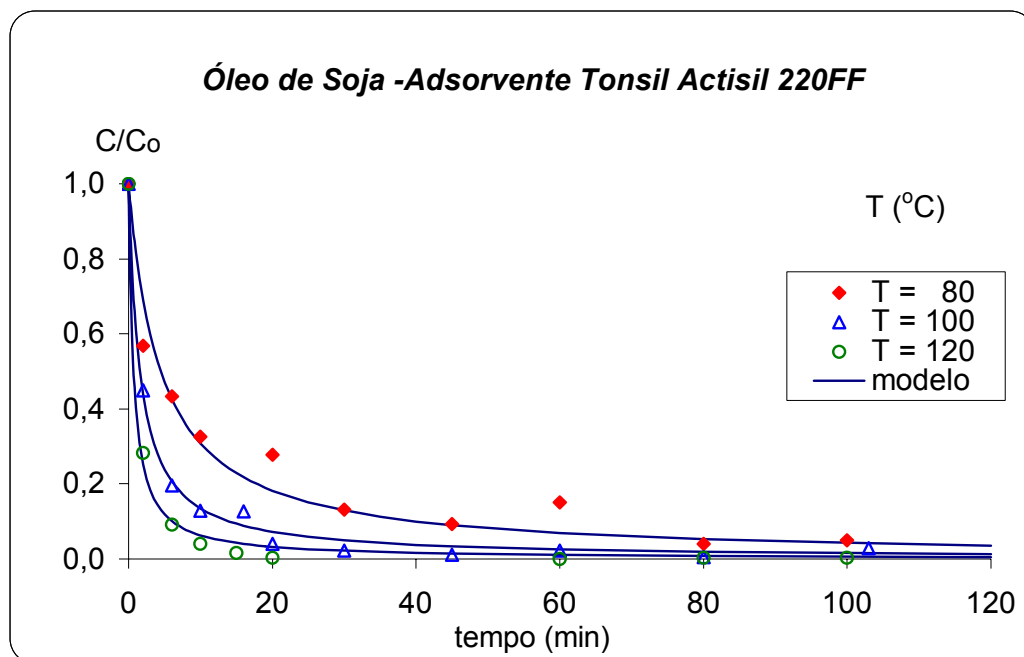


Figura 5.12 - Ajuste do modelo cinético testado para o óleo de soja – 1% adsorvente MC20.

Percebe-se que o decaimento da absorvância do óleo durante sua clarificação se mostra semelhante ao sistema anterior (Figuras 5.9 e 5.10). Observa-se também, o aparecimento de pequenas oscilações nos dados gerados a 80°C. Embora esta terra tenha sido submetida à secagem em estufa, alguma umidade ainda pode existir no sistema terra/óleo. A água absorvida não é evaporada nesta temperatura. Neste caso as oscilações são evidenciadas, como discutido no item 5.1.3.

Os dados cinéticos obtidos por ZANOTTA (1999) também foram utilizados para testar o modelo cinético aqui proposto (Figura 5.13).



Fonte: Dados Cinéticos obtidos por ZANOTTA, 1999.

Figura 5.13 – Ajuste do modelo cinético testado para o óleo de soja utilizando 1% de adsorvente Tonsil Actisil 220FF.

Os dados cinéticos de clarificação do óleo de soja, foram neste caso, gerados utilizando-se outro adsorvente comercial (Tonsil Actisil 220FF) e revelam oscilações a 80 °C. O modelo cinético proposto, embora não explique a oscilação de cor observada em experimentos realizados abaixo de 100 °C, representa uma boa aproximação para o fenômeno de descoramento. Como mostrado na Figura 5.5, as oscilações na absorbância podem ser evitadas mantendo o sistema óleo/terra com baixa umidade (menor que 0,1%).

Testou-se o modelo ainda para um óleo extraído de uma matéria prima diferente. Optou-se por avaliar a clarificação do óleo de milho por este ser também de interesse nas refinarias que processam múltiplos óleos. Os dados cinéticos de clarificação do óleo de milho são bem representados pelo modelo, como mostrado na Figura 5.14.



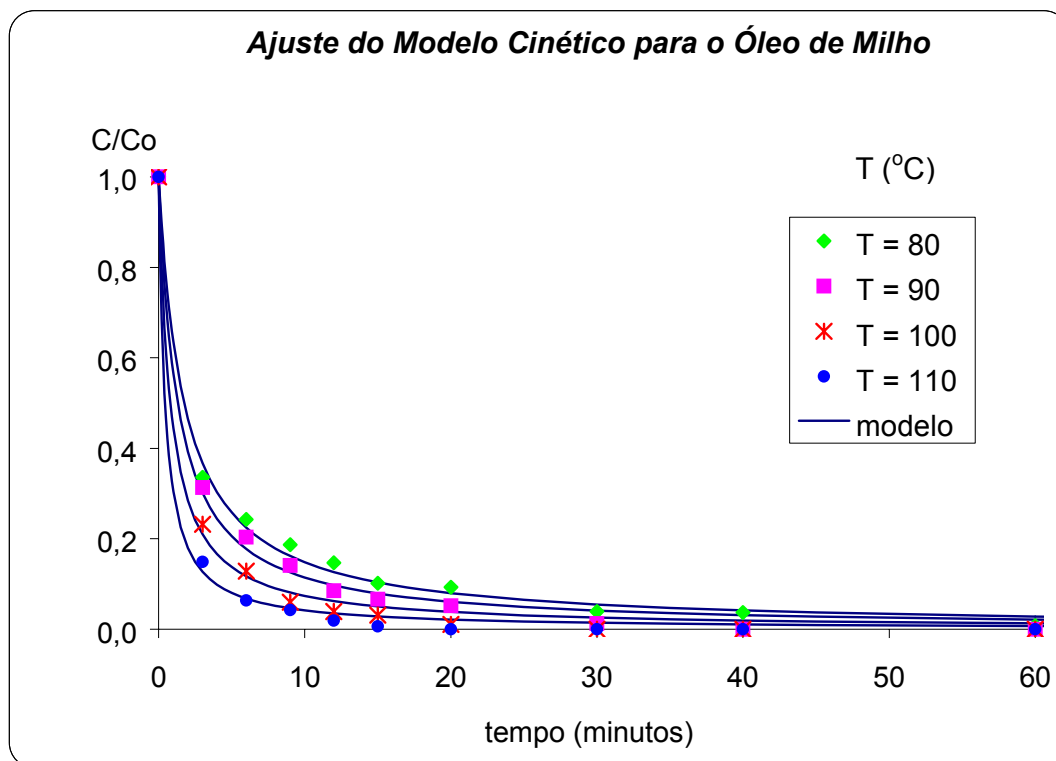


Figura 5.14 – Ajuste do modelo cinético (sistema: óleo de milho e 1% de adsorvente Fulmont F 180).

Os gráficos das Figuras 5.15 a 5.17 mostram as energias de ativação encontradas a partir do ajuste da equação de Arrhenius, para os sistemas estudados.

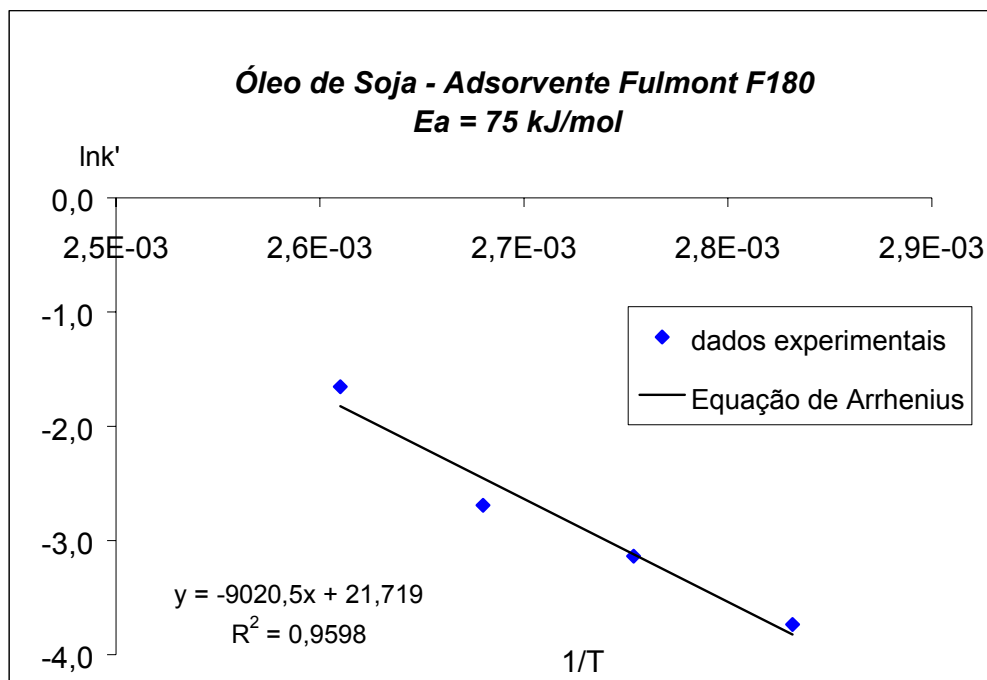


Figura 5.15 – Energia de ativação encontrada para a despigmentação do óleo de soja utilizando 1% de adsorvente F 180.

Para cálculo da energia de ativação envolvida no fenômeno de adsorção, fixou-se a dosagem de adsorvente em 1%, variando temperaturas de 80 a 110 °C. A Figura 5.15 apresenta o ajuste da correlação de Arrhenius para o sistema óleo de soja e adsorvente Fulmont F180. A energia de ativação encontrada para este sistema foi de 75 kJ/mol.

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram as energias de ativação encontradas a partir da equação de Arrhenius para os sistemas óleo de soja/adsorvente MC20 e óleo de milho/adsorvente Fulmont F180. A energia de ativação calculada para o sistema óleo de soja/adsorvente MC20 foi de 78 kJ/mol, não muito diferente da encontrada quando o adsorvente Fulmont F180 foi utilizado. Isto significa que os adsorventes Fulmont F180 e MC20 apresentam características de superfície muito semelhantes. Já quando se utilizou uma matéria-prima diferente, no caso, o óleo de milho, a energia de ativação calculada foi de 52 kJ/mol, inferior a encontrada para o óleo de soja. Isto é

devido à composição diferenciada das substâncias que conferem cor aos óleos. A energia de ativação é uma propriedade do sistema e depende do grau de interação entre o sítio ativo e o adsorbato. Portanto, não se espera que a energia de ativação seja a mesma quando utiliza-se óleos extraídos de diferentes fontes oleaginosas.

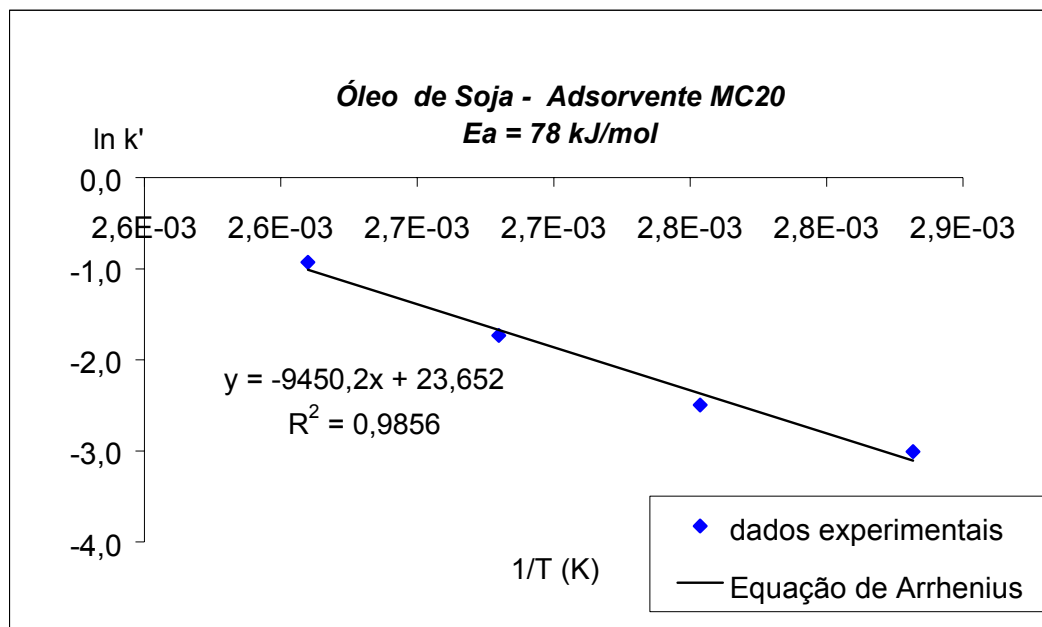


Figura 5.16- Energia de ativação encontrada para a despigmentação do óleo de soja utilizando 1% de adsorvente MC20.

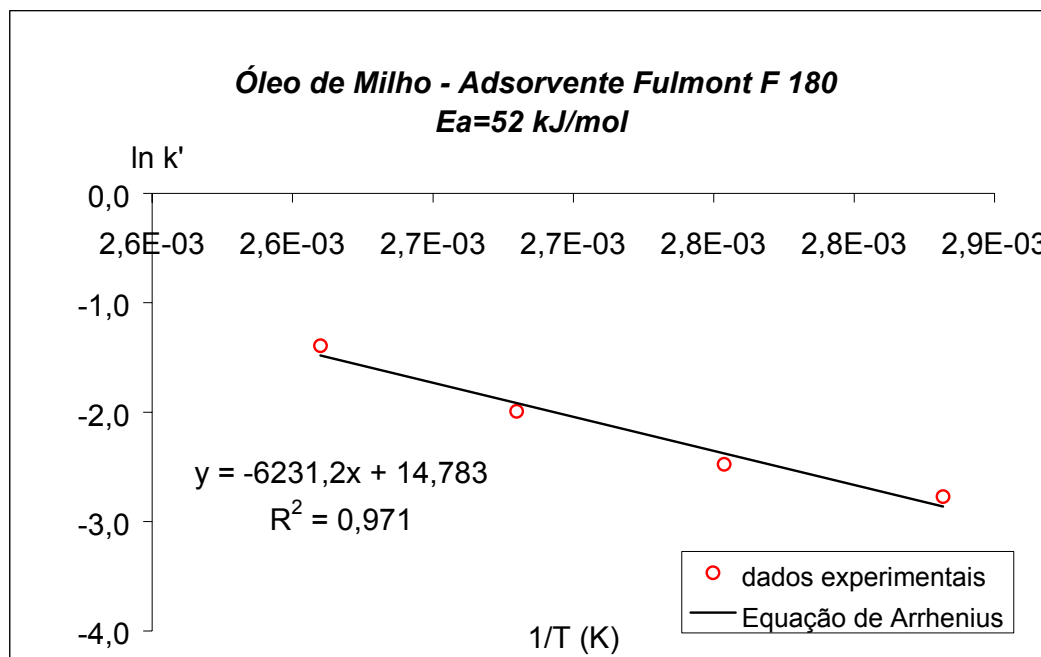


Figura 5.17 – Energia de ativação encontrada para a despigmentação do óleo de milho utilizando 1% de Adsorvente Fulmont F180.

Embora a literatura seja pobre em relação a valores de energia de ativação para processos de clarificação, os valores encontrados neste trabalho são compatíveis em magnitude com o valor encontrado para a adsorção de oleato na superfície da hematita, o qual foi de aproximadamente 57 kJ/mol (OFOR e ANUSIEM, 1999).

Utilizou-se o critério de Weisz-Prater para avaliar qual etapa controla o processo de clarificação: a etapa de adsorção do pigmento (controle cinético) ou a etapa difusiva nos poros. O critério de Weisz-Prater é utilizado para verificar se existe o controle difusivo nos poros do adsorvente. Para tal, calcula-se dois fatores adimensionais, o módulo de Thiele e o fator de efetividade (FOGLER, 1999).

O módulo de Thiele ( $\phi$ ), é a relação entre a velocidade de reação (no caso, de adsorção) na superfície e a velocidade de difusão. Para altos valores de módulo de Thiele, a difusão limita o processo; do contrário, o

processo é controlado cineticamente. O módulo de Thiele foi calculado através da equação a seguir:

$$\phi = R \sqrt{\frac{k_2}{D_e}} \quad (5.16)$$

onde:

$R$  = raio médio da partícula adsorvente (m)

$k_2$  = constante encontrada através do modelo pseudo 2ª ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

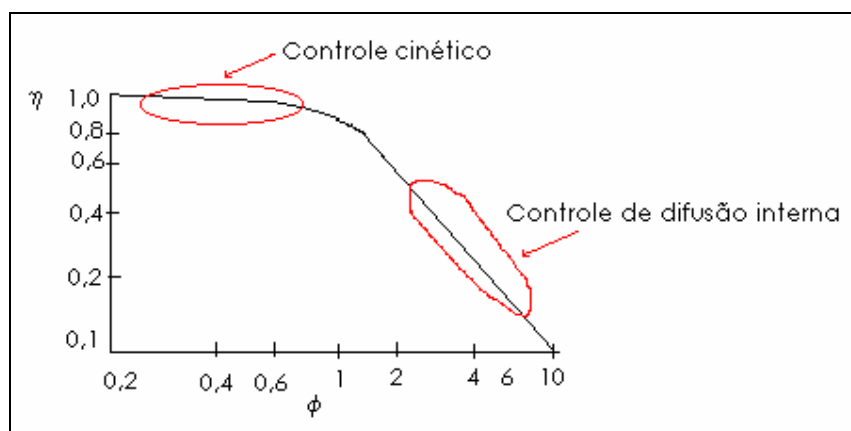
$D_e$  = difusividade efetiva ( $\text{m}^2/\text{min}$ )

e a difusividade efetiva utilizada foi na ordem de grandeza aplicada para líquidos (FOGLER, 1998).

O fator de efetividade ( $\eta$ ) relaciona a velocidade de adsorção global e a suposta velocidade de adsorção no interior dos poros, ou seja, na superfície do adsorvente, e foi calculado através da Equação 5.17, válida para partículas esféricas.

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) \quad (5.17)$$

A magnitude do fator de efetividade (faixa de 0 a 1) indica a importância relativa das etapas controladoras (difusiva e cinética), como esquematizado na Figura 5.18.



Fonte: Fogler (1999).

Figura 5.18 - Relação entre o fator de efetividade e o módulo de Thiele, indicando a etapa controladora do processo.

Obtidos os valores do fator de efetividade e módulo de Thiele, calculou-se a constante de Weisz-Prater ( $C_{WP}$ ), que avalia se o controle é cinético através da seguinte condição:

$$C_{WP} = \eta \cdot \phi^2 < 1 \quad (5.18)$$

A Tabela 5.3 apresenta os valores do fator de efetividade e módulo de Thiele obtidos a partir das constantes do modelo, para as condições estudadas.

**Tabela 5.3. Relação entre as constantes e o critério de Weisz-Prater.**

<div>TERRA ÓLEO</div>	Dosagem de terra (%)	T (°C)	Constante (k')	Módulo de Thiele ( $\Phi$ )	Fator de Efetividade ( $\eta$ )	Critério de Weisz-Prater ( $C_{WP}$ )
<b>TONSIL*</b>	1	80	0,026	0,215	0,997	0,046
<b>ÓLEO DE SOJA</b>	0,5	86	0,017	0,176	0,998	0,031
	1,5	86	0,085	0,392	0,990	0,152
	0,29	100	0,014	0,161	0,998	0,026
	1	100	0,074	0,366	0,991	0,133
	1	100	0,071	0,358	0,992	0,127
	1	100	0,065	0,345	0,992	0,118
	1,7	100	0,238	0,657	0,972	0,420
	1,5	113	0,123	0,471	0,985	0,219
	0,5	114	0,046	0,289	0,994	0,083
	1	120	0,174	0,562	0,980	0,309
<b>FULMONT</b>	0,5	100	0,047	0,292	0,994	0,085
<b>ÓLEO DE SOJA</b>	0,8	100	0,09	0,405	0,989	0,162
	1	100	0,079	0,379	0,991	0,142
	1	100	0,068	0,350	0,992	0,122
	1,5	100	0,219	0,630	0,975	0,387
	1,5	100	0,159	0,537	0,981	0,283
	2	100	0,380	0,830	0,957	0,659
	2	100	0,411	0,863	0,954	0,711
	3	100	0,362	0,810	0,959	0,629
	4	100	0,533	0,983	0,941	0,910
<b>MC20</b>	1	80	0,049	0,299	0,994	0,089
<b>ÓLEO DE SOJA</b>	1	90	0,082	0,387	0,990	0,148
	1	100	0,177	0,566	0,979	0,314
	1	110	0,395	0,846	0,955	0,683
<b>FULMONT</b>	1	80	0,062	0,336	0,993	0,112
<b>ÓLEO DE MILHO</b>	1	90	0,084	0,389	0,990	0,150
	1	100	0,136	0,496	0,984	0,242
	1	110	0,247	0,669	0,971	0,435

\*Tratamento dos dados cinéticos obtidos por ZANOTTA, 1999.

\*\* $k' = k_a n_{so}$  = constante cinética de adsorção ( $m^3_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} \text{ terra} \cdot min^{-1}$ )

Analisando os dados apresentados pela Tabela 5.3, verifica-se que o processo é controlado cineticamente pela etapa de adsorção de pigmento (hipótese do modelo). O critério de Weisz-Prater é satisfeito, indicando que a

etapa cinética limita o processo. Portanto, não existe controle difusivo sob as condições testadas experimentalmente.

O modelo cinético proposto pode ser aplicado diretamente ao processo industrial, tendo sido testado para uma ampla faixa que cobre os interesses operacionais do processamento. Na prática, procura-se trabalhar dentro de uma faixa segura, evitando casos limites, a fim de evitar reações indesejáveis que comprometem o óleo. Por esta razão, cada etapa do refino deve ser controlada com a flexibilidade necessária que cada matéria-prima exige quando está sendo processada, evitando que as etapas sequenciais afetem a qualidade do produto. Para a etapa de clarificação do óleo, este modelo é vantajoso em relação aos modelos propostos na literatura, visto utilizar apenas uma constante cinética para todo o intervalo do experimento. É possível utilizá-lo para simular as etapas envolvidas durante o processo de clarificação em escala industrial, como será demonstrado no capítulo seguinte.



## ***CAPÍTULO VI – MODELAGEM E SIMULAÇÃO***

Neste capítulo são apresentados os modelos matemáticos dos equipamentos envolvidos no processo de clarificação, fundamentados nas equações de conservação de massa para cada sistema. São reportadas também as simulações do processo industrial para as condições estudadas.

### ***6.1. MODELAGEM DO PROCESSO INDUSTRIAL DE CLARIFICAÇÃO***

As unidades de clarificação, quando operadas continuamente, são compostas de um tanque agitado e de no mínimo dois filtros, a fim de manter o processo contínuo, como apresentado no Capítulo III (Figura 3.7). A clarificação de óleos vegetais se dá através de etapas seqüenciais do processo, que reúnem a operação

### 6.1.1. Modelagem do Vaso Adsorvedor

Considerando que a etapa de adsorção do pigmento natural contido no óleo vegetal se dá em um vaso onde a terra adsorvente e o óleo estão perfeitamente misturados sob eficiente agitação, operando a uma temperatura constante no tanque, têm-se a modelagem matemática a partir das equações de conservação aplicadas para o sistema esquematizado na Figura 6.1.

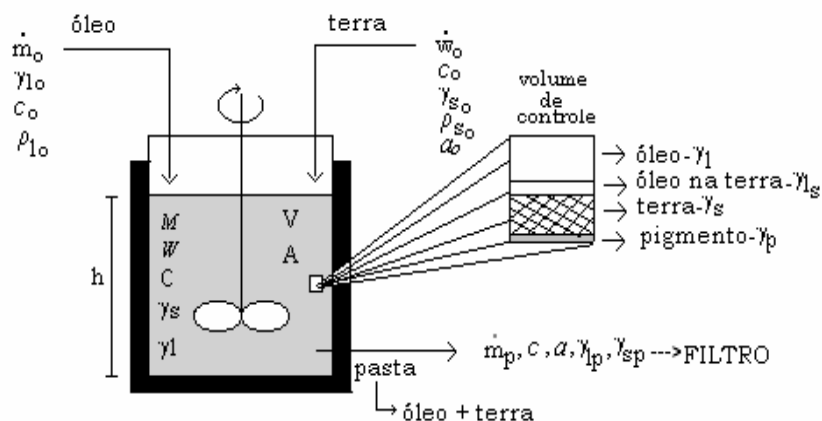


Figura 6.1- Esquema do tanque onde ocorre o processo de despigmentação do óleo vegetal.

onde:

$a_o$  = atividade inicial do adsorvente;

$a$  = atividade do adsorvente em um dado instante  $t$ ;

$c_o$  = concentração molar de pigmento inicial na corrente de óleo que entra no tanque (mol de pigmento/kg de óleo);

$c$  = concentração molar de pigmento no óleo que sai do tanque (mol de pigmento/kg de óleo);

$M$  = massa de óleo (kg);

$\dot{m}_o$  = vazão mássica de óleo que entra no tanque (kg/h);

$\dot{m}_p$  = vazão mássica da pasta (mistura) (kg/h);

$V$  = volume de óleo (m<sup>3</sup>);

$W$  = massa de sólido (kg);

$\dot{w}$  = vazão mássica de terra que sai do tanque (kg/h);

$\dot{w}_o$  = vazão mássica de terra que entra no tanque (kg/h).

#### 6.1.1.1. EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO PARA O VASO DE ADSORÇÃO

Por conveniência, considerando-se que os dados industriais referem-se em geral a vazões da pasta a ser processada (mistura de óleo e terra), e que, em alguns casos, há reciclo de material com relações de massa de adsorvente/massa de pasta variável, introduziremos as seguintes definições:

$\gamma_l$  = fração mássica de líquido (kg de óleo/kg total)

$\gamma_{lo}$  = fração mássica de líquido que entra, corrente pura (kg de óleo/kg óleo = 1)

$\gamma_{lp}$  = fração mássica de líquido na pasta (kg de óleo/kg pasta)

$\gamma_s$  = fração mássica de sólido (kg de terra/kg total)

$\gamma_{so}$  = fração mássica de sólido que entra, corrente pura (kg de terra/kg terra=1)

$\gamma_{sp}$  = fração mássica de sólido na pasta (kg de terra/kg pasta)

### **Balanço de massa para a terra adsorvente**

[Vazão mássica de terra que entra no tanque] – [Vazão mássica de terra que sai do tanque] = [Massa de terra acumulada]

$$\gamma_{so}\dot{W}_o - \gamma_{sp}\dot{m}_p = \frac{dW}{dt} \quad (6.1)$$

### **Balanço de massa para o óleo**

[Vazão mássica de óleo que entra no tanque] – [vazão mássica de óleo que sai do tanque] = [Massa de óleo acumulado]

$$\gamma_{lo}\dot{m}_o - \gamma_{lp}\dot{m}_p = \frac{dM}{dt} \quad (6.2)$$

### **Nível do Tanque**

$$\left( \frac{\dot{m}_o}{\rho_l} + \frac{\dot{W}_o}{\rho_s} - \dot{m}_p \left( \frac{\gamma_{lp}}{\rho_l} + \frac{\gamma_{sp}}{\rho_s} \right) \right) \cdot \frac{1}{A} = \frac{dh}{dt} \quad (6.3)$$

onde:

$h$  = nível do tanque (m);

$A$  = área do tanque (m<sup>2</sup>);

$\rho_l$  = massa específica do óleo (kg/m<sup>3</sup>);

$\rho_s$  = massa específica do sólido ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

considerando que  $\rho_l = \rho_o$  e  $\rho_s = \rho_{so}$ .

### **Adsorção do pigmento contido no óleo**

Existem várias substâncias que conferem cor ao óleo vegetal. Dentre as principais destacam-se os carotenóides e os derivados clorofílicos. Para o óleo de soja, por exemplo, a clorofila torna-se o pigmento de interesse a ser removido, pois o óleo de soja é extraído de uma semente verde e contém traços de clorofila que comprometem o produto.

Desta forma, o balanço de massa para o pigmento foi feito com base na molécula de clorofila, acreditando-se que esta seja uma boa representante para o conjunto de substâncias que conferem cor ao óleo.

### **Balanço molar para o pigmento**

[fluxo molar de pigmento que entra] – [fluxo molar de pigmento que Sai] + [velocidade de adsorção de pigmento] = [nº de moles de pigmento acumulados]

$$\frac{x_o \cdot 10^{-6}}{PM} \gamma_{lo} \dot{m}_o - \frac{x \cdot 10^{-6}}{PM} \gamma_{lp} \dot{m}_p - r_a W = \frac{dN}{dt} \quad (6.4)$$

onde:

$N$  = número de moles de pigmento (mol);

$x \cdot 10^{-6}$  = Concentração do pigmento no óleo em ppm (em base mássica);

$PM$  = peso molecular da molécula de clorofila  $a = 893,50$ ;

$$\frac{x 10^{-6}}{PM} = \text{mol de pigmento/kg de óleo} = c ;$$

e a velocidade de adsorção é  $r_a = k'_a c n_s$ , dada em  $\text{mol}_{\text{pig}}.\text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , sendo que  $k'_a$  é a constante cinética de adsorção ( $\text{kg}_{\text{óleo}}.\text{moles}^{-1}_{\text{sítios}} \text{h}^{-1}$ ).

Escrevendo a Equação 6.4 em função de  $c$  :

$$c_o \gamma_{lo} \dot{m}_o - c \gamma_{lp} \dot{m}_p - r_a W = \frac{d(cM)}{dt} \quad (6.5)$$

Adimensionalizando:

$c = \psi c_o$  e  $a = n_s/n_{so}$ ; onde  $n_{so}$  = moles de sítios inicial /kg de sólido e  $n_s$  = moles de sítios /kg de sólido, então:

$$(c_o \gamma_{lo} \dot{m}_o - c_o \psi \gamma_{lo} \dot{m}_o - k'_a c_o \psi n_{so} a W) \frac{1}{M} = c_o \frac{d\psi}{dt} \quad (6.6)$$

$$\boxed{\frac{1}{M} (\psi_o \gamma_{lo} \dot{m}_o - \psi \gamma_{lo} \dot{m}_o) - k'_a \psi n_{so} a \frac{W}{M} = \frac{d\psi}{dt}} \quad (6.7)$$

onde  $0 < \psi < 1$  e  $0 < a < 1$ .

### **Balanço populacional dos sítios**

[Fluxo molar de sítios que entram] – [Fluxo molar de sítios que saem] = [Nº de moles de sítios ocupados em função do tempo]

$$n_{so}\gamma_{so}\dot{W}_o - n_s\gamma_{sp}\dot{m}_p - r_d W = \frac{d(n_s W)}{dt} \quad (6.8)$$

onde:

$r_d$  = velocidade de desativação do adsorvente ( $\text{mol}_{\text{sítios}} \cdot \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Substituindo a velocidade de desativação dos sítios ( $r_d = k'_d c n_s$ ), a Equação (6.1) e adimensionalizando a equação (6.8):

$$\left( a_o \gamma_{so} \dot{W}_o - a \gamma_{so} \dot{W}_o \right) \frac{1}{W} - k'_d c_o \psi a = \frac{da}{dt} \quad (6.9)$$

onde  $k'_d$  é a constante cinética de desativação dos sítios dada em  $\text{kg}_{\text{óleo}} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{pigmento}} \cdot \text{h}^{-1}$ .

### ***6.1.2. Modelagem do Filtro Adsorptivo***

Após clarificado no vaso adsorvedor, o óleo é filtrado. Durante a filtração, o óleo sofre uma despigmentação adicional, o chamado efeito prensa de clarificação (HENDERSON, 1993). O efeito prensa é um fenômeno pouco avaliado diretamente pelas refinarias de óleo. Em casos onde não há necessidade de um controle mais acurado do processo de clarificação, pode-se evitar a etapa realizada no vaso de clarificação, realizando apenas a etapa de filtração do óleo neutro. Há, portanto, uma necessidade de se avaliar quantitativamente este efeito, pois o mesmo pode ter conseqüências na qualidade do produto e na economia do processo. O filtro foi modelado com base em um leito de adsorção de fronteira móvel. Durante a clarificação, a terra fica retida nas placas do filtro, de modo que a espessura da torta aumenta com o tempo de filtração (Ver Figura 3.8 no Capítulo III).

As tortas de filtração podem ser incompressíveis (caso em que a resistência específica é independente da pressão) ou compressíveis (onde a resistência específica aumenta com a pressão). Assumiu-se que o bolo formado nas placas do filtro é incompressível, uma vez que o adsorvente não apresenta características de compressibilidade (de acordo com dados fornecidos pela equipe técnica de refinarias de óleo), havendo uma deposição de sólidos praticamente uniforme sobre as telas.

As equações de conservação de massa foram geradas a partir do volume de controle (delimitado pelo círculo tracejado) que esquematiza o bolo adsorptivo formado nas placas do filtro :





Neste caso, a espessura da torta aumenta no sentido contrário ao fluxo que entra no volume de controle ( $-\dot{m}_p$ ).

Incorporando o modelo cinético na equação (6.10), dividindo por  $\Delta z$  e levando ao limite ( $\Delta z \rightarrow 0$ ):

$$-\frac{1}{A_f} \frac{\partial}{\partial z} (c \gamma_{lp} \dot{m}_p) - k'_a c n_s \rho_s = \frac{\partial}{\partial t} (c \gamma_{lt} \rho_t) \quad (6.11)$$

Para  $\rho_t$ ,  $\gamma_{lp}$ ,  $\gamma_{lt}$  constantes:

$$\boxed{-\frac{1}{A_f} \gamma_{lp} \dot{m}_p \frac{\partial c}{\partial z} - k'_a c n_s \rho_s = \rho_t \gamma_{lt} \frac{\partial c}{\partial t}} \quad (6.12)$$

Introduzindo as variáveis adimensionalizadas:

$$\psi = \frac{c}{c_o} \quad \therefore \quad c = c_o \psi$$

$$a = \frac{n_s}{n_{so}} \quad \therefore \quad n_s = n_{so} a$$

$$\zeta = \frac{z}{L_f} \quad \therefore \quad z = \zeta L_f$$

e substituindo-as na equação (6.12), temos:

$$\boxed{-\frac{1}{A_f L_f} \gamma_{lp} \dot{m}_p \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} - k'_a \psi a n_{so} \rho_s = \rho_t \gamma_{lt} \frac{\partial \psi}{\partial t}} \quad (6.13)$$

### Condição de contorno

$$z = L(t) ; c = c_o \quad \therefore \quad \zeta = \frac{L(t)}{L_f} ; \psi = \psi_o \quad (6.14)$$

### Condição inicial:

$$t = 0 ; c = c_o \quad \therefore \quad t = 0 ; \psi = \psi_o = 1 \quad (6.15)$$

onde  $L(t)$  é a espessura da torta formada nas placas do filtro em função do tempo de operação (Equação 6.26).

### **Balanço da atividade do adsorvente ao longo da torta**

[moles de sítios que entram em  $z + \Delta z$ ] - [moles de sítios que saem do volume de controle em  $z$ ] + [velocidade de desativação dos sítios] = [velocidade de acúmulo de pigmento no adsorvente no volume de controle entre  $z$  e  $z + \Delta z$ ]

$$n_s \gamma_{sp} (-\dot{m}_p) \Big|_{z+\Delta z} - n_s \gamma_{st} (-\dot{m}_p) \frac{\gamma_{sp}}{\gamma_{st}} \Big|_z - r_d A_f \Delta z \rho_s = \frac{\partial}{\partial t} (n_s \gamma_{st} A_f \Delta z \rho_t) \quad (6.16)$$

Incorporando o modelo cinético de desativação na equação (6.16), dividindo por  $\Delta z$  e levando ao limite ( $\Delta z \rightarrow 0$ ):

$$-\frac{1}{A_f} \frac{\partial}{\partial z} (n_s \gamma_{sp} \dot{m}_p) - k'_d c n_s \rho_s = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_t \gamma_{st} n_s) \quad (6.17)$$

Considerando que são propriedades  $\rho_t$ ,  $\gamma_{sp}$ ,  $\gamma_{st}$  constantes da torta:

$$-\frac{1}{A_f} \gamma_{sp} \frac{\partial}{\partial z} (n_s \dot{m}_p) - k'_d c n_s \rho_s = \rho_t \gamma_{st} \frac{\partial n_s}{\partial t} \quad (6.18)$$

Adimensionalizando a Equação (6.18):

$$\boxed{-\frac{1}{A_f L_f} \gamma_{sp} \dot{m}_p \frac{\partial a}{\partial \zeta} - k'_d \psi a c_o \rho_s = \gamma_{st} \rho_t \frac{\partial a}{\partial t}} \quad (6.19)$$

Condição de contorno

$$z = L(t) ; a = a_o \quad \therefore \quad \zeta = \frac{L(t)}{L_f} ; a = a_o \quad (6.20)$$

Condição inicial:

$$t = 0; a = a_o \quad (6.21)$$

### **Formação da pré-capa: espessura da torta**

Após a complementação do processo de enchimento pode ser efetuado um balanço de massa no volume de controle ilustrado na Figura 6.3:

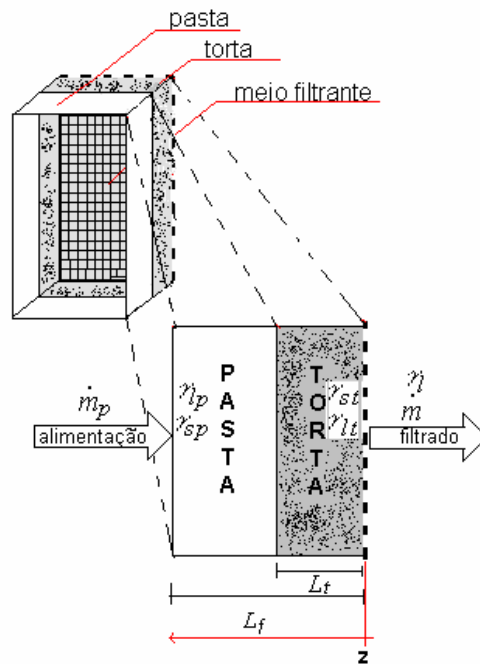


Figura 6.3. Formação da torta na placa do filtro.

onde:

$L_f$  = espessura da torta (m);

$L_f$  = espessura final da torta depois de um determinado tempo de filtração (m);

$\dot{m}$  = vazão mássica de filtrado (óleo);

$\eta$  = fração de líquido, corrente pura (kg de óleo/kg óleo) = 1;

$\eta_p$  = fração mássica de líquido contido na pasta que entra no volume de controle (kg de óleo/kg pasta);

$\eta_{st}$  = fração mássica de líquido formada depois de um tempo, contido na torta, de espessura  $L_f$  (kg de óleo/ kg de torta).

**Balanço de massa para o sólido (retenção do sólido nas placas)**

[vazão mássica de sólidos no volume de controle] = [velocidade de acúmulo de sólidos]

$$\gamma_{sp} \dot{m}_p - \gamma_s \dot{m} = \gamma_{st} \frac{d(L A_f \rho_t)}{dt} \quad (6.22)$$

Para a área do filtro constante ( $A_f$ ) e admitindo que todo o sólido que entra no volume de controle fica retido no meio filtrante,  $\gamma$  representa uma corrente pura de líquido (óleo):

$$\gamma_{sp} \dot{m}_p = A_f \rho_t \gamma_{st} \frac{dL}{dt} \quad (6.23)$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\gamma_{sp}}{\gamma_{st} \rho_t} \frac{\dot{m}_p}{A_f} \quad (6.24)$$

$$\int_{L=0}^{L=L} dL = \frac{\gamma_{sp} \dot{m}_p}{\gamma_{st} \rho_t A_f} \int_{t=0}^{t=t} dt \quad (6.25)$$

$$\boxed{L = \frac{1}{A_f \rho_t} \frac{\gamma_{sp} \dot{m}_p}{\gamma_{st}} \cdot t} \quad (6.26)$$

A Equação(6.26) é utilizada nas condições de contorno (Equações 6.14 e 6.20).

### Balanço de massa para o óleo

Para o caso em que se considere a vazão do filtrado, é conveniente obter-se a espessura  $L(t)$  em função da vazão de óleo puro. Neste caso, a vazão mássica de óleo no volume de controle = velocidade de acúmulo de óleo

$$\gamma_{lp} \dot{m}_p - \gamma_l \dot{m} = \gamma_{lt} \frac{d(L A_f \rho_t)}{dt} \quad (6.27)$$

$$\gamma_{lp} \dot{m}_p - \gamma_l \dot{m} = A \rho_t \gamma_{lt} \frac{dL}{dt} \quad (6.28)$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\gamma_{lp} \dot{m}_p - \gamma_l \dot{m}}{A \rho_t \gamma_{lt}} \quad (6.29)$$

$$\int_{L=0}^{L=L} dL = \frac{\gamma_{lp} \dot{m}_p - \gamma_l \dot{m}}{A \rho_t \gamma_{lt}} \int_{t=0}^{t=t} dt \quad (6.30)$$

$$\boxed{L = \frac{\gamma_{lp} \dot{m}_p - \dot{m}}{A \rho_t \gamma_{lt}} t} \quad (6.31)$$

onde  $\gamma_l = 1$  para o caso de corrente pura.

Através da Equação 6.31 é possível calcular a vazão ideal de filtrado para diferentes espessuras de sólido que se depositam sobre as placas.

O modelo do filtro adsorptivo de escoamento uniforme pode ser apresentado na forma adimensionalizada das Equações (6.13) e (6.19), que com o agrupamento das constantes nos fornece:

$$\boxed{\frac{\partial \psi}{\partial \zeta} + \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \alpha \psi = 0} \quad (6.32)$$

$$\boxed{\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial a}{\partial \zeta} + \beta \psi = 0} \quad (6.33)$$

onde:

$$\alpha = \beta = \frac{k_2 \rho_s A_f L_f}{\gamma_{sp} \dot{m}_p} \quad (6.34)$$

$$\tau = \frac{t}{t_f} \quad (6.35)$$

e  $t_f$  é o tempo final para que se forme a espessura final (espessura máxima de deposição de sólidos)  $L_f$  sobre as placas. Da Equação (6.26) tem-se a relação entre o tempo final e a espessura final:

$$t_f = \frac{L_f A_f \rho_t \gamma_{st}}{\gamma_{st} \dot{m}_p} \quad (6.36)$$

Das Equações (6.14) e (6.20), sabe-se que  $\zeta = \frac{L(t)}{L_f}$ , então

$$\zeta = \frac{L}{L_f} t \therefore \partial \zeta = \frac{L}{L_f} \partial t$$



Substituindo  $L$  da Equação (6.26) e escrevendo  $t$  em função de  $\tau$ :

$$\partial \zeta = \frac{L}{L_f} t_f \partial \tau = \frac{1}{A \rho_t} \frac{\gamma_{sp} \dot{m}_p}{\gamma_{st} L_f} \frac{L_f A \rho_t \gamma_{st}}{\gamma_{sp} \dot{m}_p} \partial \tau = 1 \partial \tau$$

Portanto:

$$\partial \zeta = \partial \tau \quad (6.37)$$

Substituindo  $\partial \zeta$  por  $\partial \tau$  nas equações (6.32) e (6.33), têm-se as equações diferenciais ordinárias, que devem ser resolvidas simultaneamente.

$$\boxed{\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\frac{\alpha}{2} \psi \alpha} \quad (6.38)$$

$$\boxed{\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = -\frac{\beta}{2} \psi \alpha} \quad (6.39)$$

Através das equações (6.38) e (6.39) é possível encontrar a variação da concentração do pigmento e da atividade da terra em função do tempo e da espessura da torta. Dividindo (6.38) por (6.39):

$$\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = \frac{\alpha}{\beta} \therefore \partial \psi = \frac{\alpha}{\beta} \partial \alpha \quad (6.40)$$

$$\psi - \psi_o = \frac{\alpha}{\beta} (\alpha - \alpha_o) \quad (6.41)$$

sendo que para  $\psi_o=1$  e  $\alpha_o=1$ :

$$\psi - 1 = \frac{\alpha}{\beta} \alpha - \frac{\alpha}{\beta} \therefore \alpha = \frac{\beta}{\alpha} (\psi - 1) + 1 \quad (6.42)$$

substituindo a variável  $\alpha$  da Equação (6.42) em (6.38) chega-se à Equação (6.43) que representa a concentração de pigmento na sua forma adimensionalizada ( $\psi$ ) em função do tempo, adimensionalizado ( $\tau$ ):

$$\frac{d\psi}{d\tau} = -\frac{\beta}{2} \psi^2 \quad (6.43)$$

cuja solução é, para quando  $\tau = 0, \psi = 1$ :

$$\boxed{\psi = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{2} \tau}} \quad (6.44)$$

## ***6.2. SIMULAÇÃO DAS ETAPAS DO PROCESSO INDUSTRIAL DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS***

O processo contínuo de clarificação industrial de óleos vegetais ocorre através de três etapas. O conjunto de equações desenvolvidas para cada etapa de processamento estão sumarizadas nos Quadros I, II e III.

### **ETAPA I: Enchimento do tanque**

O enchimento do tanque ocorre em poucos minutos (em geral de 10 a 15 minutos). Já durante a alimentação ocorre o contato entre o óleo e a terra adsorvente. Portanto, a clarificação inicia-se durante esta etapa.

Atingindo o nível requerido, o mesmo é mantido constante durante o processo e o óleo é clarificado continuamente.

Quadro I – Conjunto de equações desenvolvidas para a etapa de enchimento do tanque.

<p><u>Balanco de massa para o óleo</u></p> $\gamma_{lo} \dot{m}_o = \frac{dM}{dt}$
<p><u>Balanco de massa para a terra</u></p> $\gamma_{so} \dot{W}_o = \frac{dW}{dt}$
<p><u>Balanco molar para o pigmento contido no óleo</u></p> $c_o \gamma_{lo} \dot{m}_o - r_a W = \frac{d(cM)}{dt}$ <p>adimensionalizando c e <math>n_s</math>:</p> $\frac{1}{M} (\psi_o \gamma_{lo} \dot{m}_o) - k_a' \psi n_{s_o} a \frac{W}{M} = \frac{d\psi}{dt}$
<p><u>Balanco molar para os sítios do adsorvente</u></p> $n_{s_o} \gamma_{so} \dot{W}_o - r_d W = \frac{d(n_s W)}{dt}$ <p>adimensionalizando c e <math>n_s</math>:</p> $(a_o \gamma_{so} \dot{W}_o) \frac{1}{W} - k_d' c_o \psi a = \frac{da}{dt}$
<p><u>Nível do Tanque</u></p> $\left( \frac{\dot{m}_o}{\rho_l} + \frac{\dot{W}_o}{\rho_s} \right) \cdot \frac{1}{A} = \frac{dh}{dt}$

### **ETAPA II: Operação batelada**

Após o tempo suficiente para o enchimento do tanque, as correntes de alimentação de óleo e terra são cortadas. A clarificação do óleo se dá em alguns minutos sob agitação e vácuo.

Quadro II – Conjunto de equações desenvolvidas para a etapa de operação batelada no tanque.

Balanço de massa para o óleo

$$\frac{dM}{dt} = 0 \therefore M = \text{constante}$$

Balanço de massa para a terra

$$\frac{dW}{dt} = 0 \therefore W = \text{constante}$$

Balanço molar para o pigmento contido no óleo

$$-r_a W = \frac{d(cM)}{dt}$$

adimensionalizando c e  $n_s$ :

$$-k_a' \psi n_{s_o} a \frac{W}{M} = \frac{d\psi}{dt}$$

Balanço molar para os sítios do adsorvente

$$-r_d W = \frac{d(n_s W)}{dt}$$

adimensionalizando c e  $n_s$ :

$$-k_d' c_o \psi a = \frac{da}{dt}$$

Nível do Tanque

$$\left( \frac{M}{\rho_l} + \frac{W}{\rho_s} \right) \cdot \frac{1}{A} = h$$

### **ETAPA III: Filtração**

Depois da clarificação no tanque, o filtro, já preparado com a pré-capa, é alimentado com a mistura de óleo e terra. À medida que a terra

fica retida nas placas, ocorre a adsorção adicional dos pigmentos no bolo adsorptivo (efeito prensa).

Quadro III – Conjunto de equações desenvolvidas para a etapa de efeito prensa de clarificação no filtro.

Balanco molar para o pigmento contido no óleo

$$-\frac{1}{A_f} \gamma_{lp} \dot{m}_p \frac{\partial C}{\partial z} - k'_a C n_s \rho_s = \rho_t \gamma_{lt} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Adimensionalizando c e z :

$$-\frac{1}{A_f L_f} \gamma_{lp} \dot{m}_p \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} - k'_a \psi a n_{so} \rho_s = \rho_t \gamma_{lt} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

condição de contorno:  $z = L(t)$  ;  $C = C_o$   $\therefore \zeta = \frac{L(t)}{L_f}$  ;  $\psi = \psi_o$

condição inicial:  $t = 0$  ;  $C = C_o$   $\therefore t = 0$  ;  $\psi = \psi_o = 1$

Balanco molar para os sítios do adsorvente

$$-\frac{1}{A_f} \gamma_{sp} \frac{\partial}{\partial z} (n_s \dot{m}_p) - k'_d C n_s \rho_s = \rho_t \gamma_{st} \frac{\partial n_s}{\partial t}$$

Adimensionalizando  $n_s$  e z:

$$-\frac{1}{A_f L_f} \gamma_{sp} \dot{m}_p \frac{\partial a}{\partial \zeta} - k'_d \psi a C_o \rho_s = \gamma_{st} \rho_t \frac{\partial a}{\partial t}$$

Condição de contorno:  $z = L(t)$  ;  $n_s = n_{so}$   $\therefore \zeta = \frac{L(t)}{L_f}$  ;  $a = a_o$

Condição inicial:  $t = 0$  ;  $n_s = n_{so}$   $\therefore a = a_o$

Espessura da torta

$$L = \frac{1}{A_f \rho_t} \frac{\gamma_{sp} \dot{m}_p}{\gamma_{st}} \cdot t$$

A seguir, serão apresentadas as simulações das etapas do processo de clarificação para algumas condições testadas, seguidas de discussões. As simulações foram geradas utilizando o *Polymath* (versão 4.0), simulados por conveniência para gerar os perfis de concentração e atividade.

Os gráficos são apresentados em função da concentração de cor vermelho na escala Lovibond, um parâmetro bastante utilizado para a medição de cor nas indústrias de óleos vegetais. Para tal, utilizou-se uma correlação entre a concentração lida no espectrofotômetro e a concentração vermelho na escala Lovibond de acordo com o obtido por ZANOTTA (1999). Esta correlação foi obtida para óleo de soja.

$$R_{\text{Lovibond}} = 8,97 (A / A_o)^3 - 15,89 (A / A_o)^2 + 11,92 (A / A_o) + 2,3 \quad (6.43)$$

onde  $R_{\text{Lovibond}}$  é o índice vermelho Lovibond,  $A_o$  é a absorbância do óleo neutro e  $A$  é a absorbância lida durante os ensaios cinéticos.

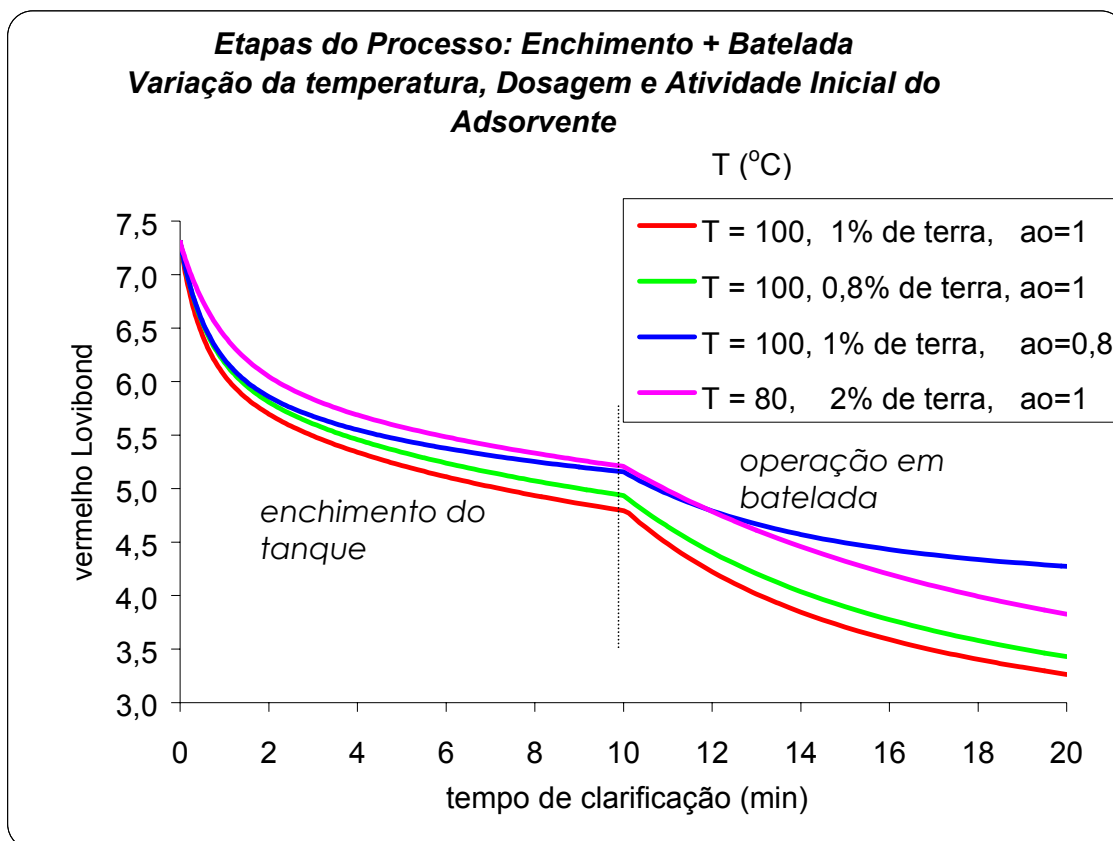


Figura 6.4 – Simulação das etapas de clarificação do óleo de soja utilizando terra Fulmont F180.

A Figura 6.4 apresenta a simulação do *start-up* no vaso adsorvedor. Percebe-se através dos resultados da simulação que a adsorção dos pigmentos ocorre significativamente já durante a alimentação do tanque.

Variou-se a dosagem, a atividade inicial da terra e a temperatura de operação objetivando buscar os resultados de clarificação alcançados a partir de um certo tempo de contato da mistura para diferentes etapas do processamento no tanque (alimentação e batelada). Os dados de simulação mostram que operando com uma dosagem de 1% de terra gasta, com atividade de 80%, a 100 °C, obtém-se uma clarificação aproximadamente 3% mais eficiente após 2 minutos de alimentação do que operando, por exemplo, com 2% de uma terra virgem a 80°C. O gráfico

revela que é possível utilizar um adsorvente parcialmente desativado, ou seja, não virgem, e atingir um efeito de clarificação significativo dependendo da combinação entre temperatura de operação e dosagem de terra. Já na etapa de operação em batelada, o efeito não é o mesmo, mostrando que a terra com atividade de 80% atinge a saturação antes da terra virgem, refletindo em uma despigmentação menos eficiente ao final de 20 minutos de processamento.

Trabalhando-se com dosagens mais baixas de terra, como 0,8% é possível obter bons resultados de clarificação, compensando o efeito da dosagem com o aumento temperatura, ou vice-versa. Porém, deve-se estar atento às conseqüências geradas quando elevadas dosagens são utilizadas, como por exemplo, a hidrólise do triglicerídeo ou mesmo quando opera-se com temperaturas superiores a 110 °C, o que causa a reversão de cor do óleo através da degradação do produto pela alta temperatura.

A Figura 6.5 apresenta as etapas seqüenciais do processo, desde a alimentação do tanque até a filtração. Neste gráfico são apresentadas as curvas em função da concentração adimensionalizada ( $\psi$ ) e atividade da terra ( $a$ ).



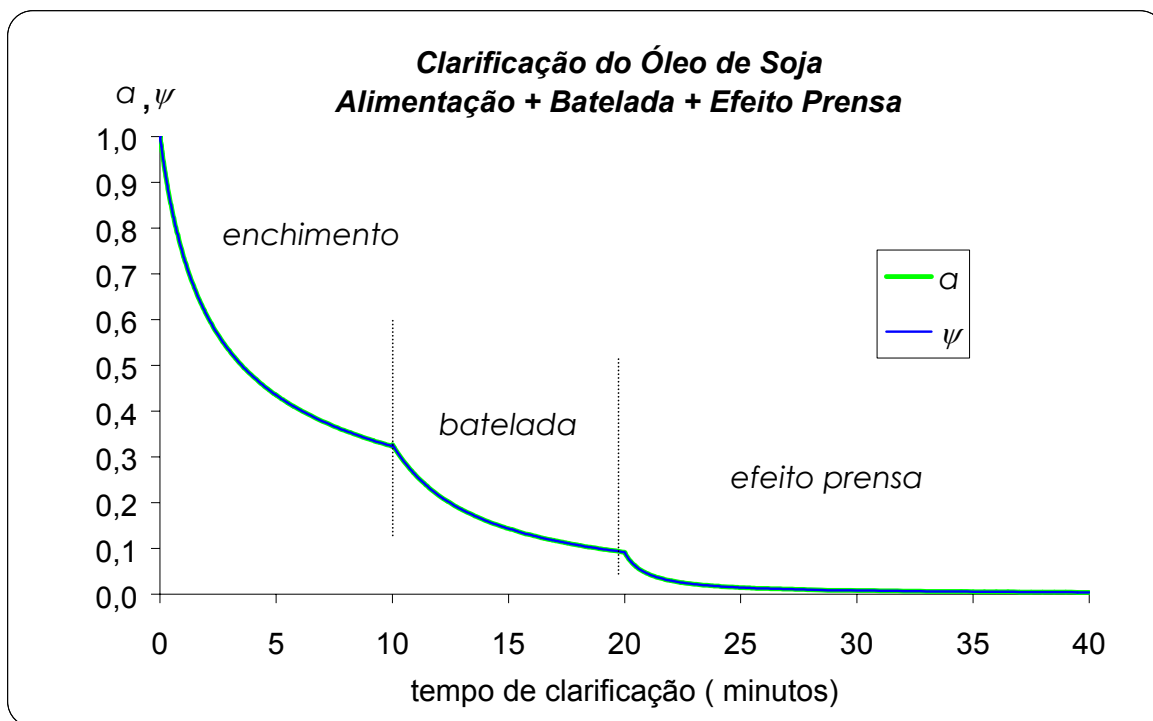


Figura 6.5 – Simulação das etapas de clarificação do óleo de soja no tanque e no filtro (1% de terra Fulmont F180, 100°C, vazão de alimentação do filtro: 3000 kg/h; espessura da torta formada em 40 min: 0,5 cm).

Através da simulação foi possível verificar o efeito prensa no filtro após as etapas de alimentação e batelada no tanque. Os dados mostram que a adsorção no filtro é bastante significativa mesmo para a terra a qual inicia a adsorção com uma atividade de aproximadamente 25%. Dentro desta seqüência de etapas, e para estas condições, a permanência do óleo por aproximadamente 20 minutos no filtro é o suficiente para saturar a terra e alcançar 2,4 na escala vermelho Lovibond.

Comparando a eficiência de clarificação entre as etapas de batelada no tanque e efeito prensa no filtro, através da Figura 6.5 verifica-se

que nos primeiros 3 minutos de permanência no tanque, a remoção de cor é cerca de 18%. Para o mesmo tempo no filtro, a remoção de cor do

óleo é em torno de 23% (eficiência de 5% a mais que no tanque operando em batelada).

A Figura 6.6 apresenta o efeito da clarificação no tanque agitado e no filtro para processar cerca de 5 toneladas de óleo (aproximadamente 5,4 m<sup>3</sup>).

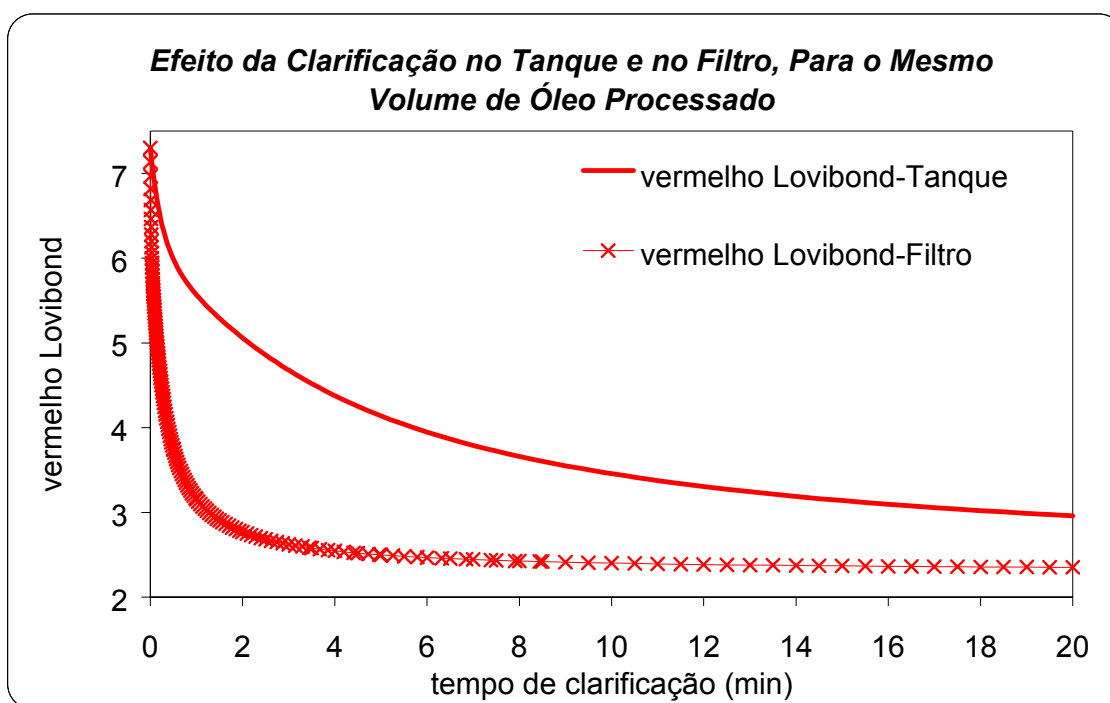


Figura 6.6 – Simulação da clarificação do óleo de soja no tanque e no filtro utilizando 1% de terra Fulmont F180 e operando a 100 °C.

Percebe-se que o efeito da clarificação é mais eficiente no filtro do que no tanque. Após um tempo de residência de 6 minutos, a cor do óleo é removida em cerca de 45% no tanque. Já no filtro, a remoção chega em torno de 66% (21% mais eficiente). O tempo de 6 minutos é suficiente para se atingir a saturação do adsorvente nas placas. Esta diferença é devido a alta

conversão logo na entrada do filtro, onde existe um grande gradiente de concentração. O gráfico da Figura 6.6 revela o perfil da concentração da torta formada nas placas do filtro. Já no tanque, o óleo e o adsorvente encontram-se perfeitamente misturados e a concentração de pigmento no óleo é praticamente a mesma em todo o equipamento. Portanto não há um perfil de concentração dentro do tanque. Neste caso, a concentração final é resultado somente do tempo de operação em batelada. Estas diferenças são devido à forma operacional de cada equipamento. É interessante notar a atuação do filtro, que neste caso, opera como um leito empacotado de adsorção.

HENDERSON (1993) constatou o efeito prensa realizando clarificação de óleo de canola em sucessivas operações em batelada utilizando um filtro de laboratório de capacidade de 200 mL. Seus experimentos revelam que um tempo de contato superior a 20 minutos é necessário para que se atinja o equilíbrio entre as substâncias que dão cor ao óleo e o adsorvente, obtendo-se um óleo com um índice de cor de 2,5 na escala Lovibond para uma dosagem de 1,5% de terra. Este resultado, mesmo sendo obtido para óleo de canola, é muito próximo dos dados gerados através da simulação aqui realizada para óleo de soja (Figura 6.4). HENDERSON (1993) verificou também que o efeito prensa pode beneficiar o processo, mas pode também ser limitado dependendo da velocidade de filtração ou queda de pressão. Para as condições testadas em seu experimento, a espessura da torta formada foi de 9 a 11mm, menor do que as tortas formadas ao final da operação industrial, as quais podem chegar a 50 mm ou mais (operação contínua de aproximadamente 2 horas). Considerando que um filtro industrial contém aproximadamente 15 placas e que cada placa tem aproximadamente 2,5 m<sup>2</sup> de área, o volume de torta ao final de 2 horas de operação é em torno de 2 m<sup>3</sup> (cerca de 300 kg de torta). De acordo com informações técnicas de refinarias de óleos, a perda de carga não é um fator importante no processo industrial, uma vez que o mesmo é sustentado por linhas de bombeamento para manter a operação contínua no filtro. Os

resultados da simulação foram comparados com alguns dados antes e ao final do processo (SANTISTA ALIMENTOS, 2000) e revelam-se bastante próximos dos dados industriais. Infelizmente não encontrou-se dados industriais do processo de clarificação ao final da operação de cada etapa e esses dados não são facilmente disponibilizados pelas refinarias de óleo vegetal. Como o processo se dá continuamente torna-se difícil avaliar a qualidade do óleo entre uma etapa e outra, obtendo-se os resultados de clarificação somente depois da etapa de filtração. De imediato, a validação dos modelos pode ser feita somente com os dados na entrada do tanque e na saída do filtro, após a recirculação, impossibilitando avaliar quantitativamente as etapas intermediárias do processo as quais foram gerados através das simulações. O efeito prensa é apresentado na literatura como um fator adicional de adsorção, porém não há dados experimentais sobre a influência desse efeito sobre a eficiência do processo em escala industrial. Este trabalho revela a importância não desprezível do efeito prensa que demanda uma maior investigação por parte dos refinadores de óleo. As simulações que representam cada etapa podem fornecer dados de grande valia para a indústria quando situações do processamento real são simuladas, o que dispensaria a realização de experimentos em plantas pilotos, em geral de alto custo.

## ***CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES***

Diante da carência de dados cinéticos na literatura, este trabalho propõe um modelo cinético fundamentado em princípios simples de processos químicos para a clarificação de óleos vegetais comestíveis e sua aplicação para o processo industrial. Os resultados dos ensaios cinéticos de clarificação dos óleos de soja e milho, variando-se o tipo de adsorvente mostram que, globalmente, o processo de adsorção segue, com boa aproximação, cinética de 2ª ordem de acordo com as hipóteses que levam ao modelo.

Obteve-se grande sucesso na aplicação de uma nova abordagem (desativação catalítica) ao processo de adsorção de óleos vegetais, considerando como uma etapa irreversível, por analogia entre sítios envenenados irreversivelmente e o processo de adsorção.

As constantes cinéticas encontradas mostram um bom ajuste com a correlação de Arrhenius, permitindo encontrar as energias de ativação para os sistemas óleo de soja/adsorvente Fulmont F180 (75 kJ/mol), óleo de soja/adsorvente MC20 (78 kJ/mol) e óleo de milho/adsorvente Fulmont F180

(52 kJ/mol). A semelhança entre os valores de energia de ativação encontrados para os dois adsorventes e a diferença entre os valores obtidos para óleos de diferentes fontes oleaginosas revelam a particularidade de cada sistema, revelando que os dois adsorventes apresentam atividade de adsorção semelhantes e que óleos extraídos de diferentes vegetais apresentam particularidades quanto às substâncias passíveis de adsorção responsáveis pela coloração do óleo. Esses parâmetros cinéticos vêm cobrir uma grande lacuna na literatura, uma vez que se constata a grande carência de dados cinéticos para a clarificação de óleos vegetais comestíveis.

Verificou-se que há um aumento contínuo da acidez durante a clarificação com a dosagem de terra.

A dependência linear da constante  $k'$ , que é igual ao produto entre a constante cinética de adsorção ( $k_a$ ) e a concentração inicial de sítios ativos ( $n_{so}$ ), com a massa de adsorvente está de acordo com o modelo cinético proposto neste trabalho.

Os valores obtidos para o módulo de Thiele e fator de efetividade satisfazem o critério de Weisz-Prater, indicando que o processo é controlado cineticamente pela etapa de adsorção de pigmento, de acordo com a hipótese do modelo.

O modelo não prevê efeitos oxidativos que ocasiona a reversão de cor do óleo quando o processo é submetido à temperaturas superiores a 110 °C, nem fenômenos oscilatórios de absorbância ocasionados por reações de oxi-redução, neste caso, atribuídos à presença de umidade no sistema.

Mesmo com limitações, é possível utilizar o modelo cinético que este trabalho propõe para simular as etapas envolvidas durante o processo de clarificação em escala industrial. As simulações geradas permitiram avaliar a

adsorção dos pigmentos durante a etapa de enchimento do tanque, o qual revelou-se bastante significativa. Os dados mostram que um adsorvente parcialmente desativado (não virgem) pode apresentar maior efeito de clarificação durante o enchimento do vaso adsorvedor do que uma terra virgem. Como exemplo, comparamos situações em que se utilize 1% de terra com  $\alpha_0=0,8$  a 100 °C e 2% de terra com  $\alpha=1,0$  a 80 °C. Para a operação batelada o efeito não é o mesmo, mostrando que a terra com atividade de 80% atinge a saturação antes da terra virgem, refletindo em uma despigmentação menos eficiente ao final de 20 minutos de processamento. Estes dados mostram que pode ser interessante a reutilização de argilas ou mistura de argilas de diferentes atividades, o que reflete em uma minimização de custos e menor descarte de argilas esgotadas. Com base nestes dados, o tratamento das argilas descartadas pelas refinarias, torna-se um excelente campo a ser explorado pelas empresas que detêm o mercado de argilas ativadas. A reutilização de argilas reduziria o impacto ambiental, considerando que apenas uma refinaria chega a descartar aproximadamente 500 toneladas deste resíduo sólido por ano.

Outra etapa a ser explorada é o efeito prensa, que se dá durante a filtração do óleo. O efeito prensa no filtro é apresentado na literatura como um efeito adicional de adsorção, porém não há dados experimentais do seu efeito real sobre a eficiência do processo industrial. Os resultados simulados através do modelo mostram que a adsorção que ocorre nas placas enquanto o óleo está sendo filtrado apresenta um efeito bastante significativo sobre as etapas envolvidas durante o processo. Quando o mesmo volume de óleo é processado no tanque e no filtro, este último apresenta uma eficiência de clarificação 23% superior ao tanque, para o mesmo tempo de clarificação, temperatura e dosagem de terra. Isto justifica o fato de que algumas refinarias clarificam os óleos em vários ciclos de filtração, dispensando a operação do tanque.

Mesmo havendo a carência de dados industriais para a validação do modelo entre as etapas envolvidas durante o processo industrial, o modelo cinético revela-se promissor uma vez que os dados gerados através das simulações podem contribuir para o melhor entendimento e avaliação de cada etapa de clarificação. O modelo cinético encontrado na literatura proposto por BRIMBERG (1982) e citado por outros autores é bastante limitado, pois não representa a cinética global de adsorção, nem interpreta fisicamente o fenômeno, impossibilitando a avaliação do processo de clarificação de óleos em escala industrial. Desta forma, este trabalho apresenta uma contribuição para com a comunidade científica interessada na investigação de processamento de óleos vegetais, uma vez que são limitadas as informações referentes à modelagem de processamentos de óleos.



## ***CAPÍTULO VIII - SUGESTÕES***

Existe ainda um amplo campo a ser explorado sobre os efeitos que ocorrem nos óleos vegetais durante o seu processamento. Referindo-se à etapa de clarificação do óleo, este trabalho pode ser complementado avaliando-se reações de natureza oxidativa que podem ocorrer durante o processo devido a algum problema operacional, como por exemplo, vácuo deficiente, a fim de complementar o modelo cinético, que prevê condições normais de processamento.

O modelo, a princípio prevê o processo de clarificação para óleos de soja com diferentes concentrações de clorofila. Porém, para este caso, ele não foi testado experimentalmente. Portanto, sugere-se a realização de ensaios cinéticos de clarificação com uma matéria-prima de má qualidade, ou seja, adquirida em época de início de safra e a partir dela, fazer diluições em óleo clarificado obtendo-se amostras de óleos com concentrações variadas de pigmento para que o modelo seja testado.

Neste trabalho, o modelo cinético de adsorção foi testado para os óleos de soja e milho utilizando-se argilas ativadas. Sugere-se testá-lo também realizando-se ensaios de clarificação para outros óleos, inclusive óleo mineral.

O modelo prevê também a utilização de adsorventes com diferentes atividades. Sugere-se a realização de ensaios utilizando-se argilas virgens e reutilizá-las em um novo ensaio de clarificação, e com isto, comparar seus efeitos e testar a validade do modelo. É interessante também a realização de estudos apurados que busquem a possibilidade de reutilização das argilas no processo industrial de clarificação de óleos ou em outros processos, partindo de um tratamento eficiente e eficaz do resíduo, o que diminuiria o impacto ambiental apresentado pelo panorama atual.

Sugere-se a realização experimental de clarificação de óleos vegetais em filtros de laboratório, a fim de avaliar o efeito prensa de adsorção.

Obtidos os parâmetros cinéticos para os óleo de soja e milho, e a modelagem do processo industrial, por conveniência, seria interessante a construção de um simulador do processo de clarificação de óleos vegetais, o qual pode ser utilizado como ferramenta de treinamento operacional.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

Abiove, Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: <http://www.abiove.com.br/abiov.html> . Acesso em: 15/06/2000.

Aboissa. Óleos Vegetais, Comercialização, Informações e Cotações do Mercado Interno e Externo de Óleos Vegetais. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/soja/index.htm> . Acesso em: 03/07/2000.

A&G Técnica, El Color en los Aceites, Aceites y Graxas, setembro, 1994.

Aitzetmüller, K., Analysis of Chlorophyll Degradation Products in Fats and Oil Seeds, *Fat Science Technology*, v. 91, n.3, p. 99-106, 1989.

Andersen, A. J. C., *Refining of Oils and Fats Edible Purposes*, 2ª ed., Pergamon Press, 1962.

AOCS, American Oil Chemists' Society. Disponível em: <http://www.aocs.org/tech/sectionc.htm>. Acesso em: 06/07/2000.

Arruda, K. P., *Relatório de Estágio – Ceval Alimentos S.A.*, Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.

Barrera-Arellano, D. Curso de Química de Lipídeos e Refino de Óleos Vegetais (apostila). *Laboratório de Óleos e Gorduras – DTA-FEA-UNICAMP*, 2000.

Berg, T. G. O. Die Kinetik der Reversiblen Umwandlung Gel-kolloid, *Tenside Detergents*, v. 21, p. 93-98, 1984.

Bobbio, F. O., Bobbio, P. A., *Introdução à Química dos Alimentos*, 2ª ed., Editora e Livraria Varela LTDA, 1989.

Brimberg, U. I., Kinetics of Bleaching of Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 59, n. 74, 1982.

Chapman, D.M., Benefits and Limitations of Novel Chlorophyll Adsorbent, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 71, n. 4, p. 397-399, 1994.

Cowan, J. C., Degumming, Refining, Bleaching, and Deodorization theory, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 53, p.76-79, 1976.

Davies, M. E., Shanks, P.R., Anderson, D. S., Taylor, R. S., Investigation on the Measurement and Removal of Chlorophyll Derivatives from Edible Oils, Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices, *Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, 1990.

Endo, Y., Thorsteinson, C. T., Daun, J. K., Characterization of Chlorophyll Pigments Present in Canola Seed, Meal and Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 69, n. 6, p. 564-568, 1992.

- Erickson, D. R., Lis, G. R., Chryson, M. M., Jackson, H. W., Leo, D. A., List, G. R., Norris, F. A., Sleeter, R. T., Thomas III, A. E., *Bailey's industrial oil and fat products*, v.3, John Wiley & Sons, 1985.
- Ferreira-Dias, S., Ribeiro, M. H. L., Lourenço P. A. S., Modelling Adsorption of Impurities from a Vegetable Oil in Organic Solution: The of Blends of Activated Carbon and Earths, *Bioprocess Engineering*, v. 22, n. 5, p. 407-412, 2000.
- Ferri, M. G., *Fisiologia Vegetal*, EPU, Ed. da Univ. de São Paulo, 1979.
- Foletto, E. L., Preparação, Caracterização e Avaliação de Aplicações Tecnológicas de Bentonitas Argentinas, *Exame de Qualificação de Doutorado*, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.
- Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3 ed., Prentice Hall, 1999.
- Griffiths, J., Acid Activated Bleaching Clays. What's cooking in the oil industry?, *Ind. Miner.*, 276, p. 55-67, 1990.
- Güller, Ç., Tunç, F., Chlorophyll Adsorption on Acid-activated Clay, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69, p. 948-950, 1992.
- Henderson, H. H., A Laboratory Study of the Press Effect in Adsorptive Bleaching, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 70, n. 9, p. 831-835, 1993.
- Howes, P. D., Stemp, P., Shaw, Wright, F. B. J., La Función de las Tierras de Blanqueo en el Processamiento da Aceites Comestibles, *Aceites y Graxas*, p. 61-66, 1994.

- Houghton, A. A., Lund, N. A., Taylor, A. M., *The Food We Live on*, 3ª ed., Millis e Boon, 1964.
- Kheok, S.C., Lim, E.E., Mechanism of Palm oil Bleaching by Montmorillonite Clay Activated at Various Acid Concentrations, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 59, n. 3, p. 129-131, 1982.
- Kolta, G. A., Novak, I., El-Tawil, S. Z., El-Barawy, K.A., Evaluation of Bleaching Capacity of Acid-leached Egyptian Bentonites, *J. appl. Chem. Biotechnol.*, v. 26, p. 355-360, 1976.
- Kumar, P., Jasra, R.V., Bhat, T.S.G., Evaluation of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, p. 1440-1448, 1995.
- Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering, Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 4140-4143, 1999.
- Liebenow, R.C. *Corn Oil, Corn Refining Association, INC*, 1986.
- Liew, K.Y., Yee, A.H., Nordin, M.R., Adsorption of Carotene from Palm oil by Acid-treated Rice Hull Ash, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 70, n.5, p. 539-541, 1993.
- Mag, T. K., *Blanqueo: Teoría y Práctica, Aceites y Graxas*, p. 49-60, 1994.
- May, D. T., *Otimização Energética Aplicada ao Processo de Refino de Óleos Vegetais*, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.
- Mokaya, R., Jones, W., Davies, M.E., Whittle, M.E., The Mechanism of Chlorophyll Adsorption on Acid-activated Clays, *Journal of Solid State Chemistry*, 111, p. 157-163, 1994.

- Moretto, E., Fett, R., *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*, Editora e Livraria Varela LTDA, 1998.
- Morgan, D.A., Shaw, D.B., Sidebottom, M.J., Soon, T.C., Taylor, R.S., The Function of Bleaching Earths in the Processing of Palm, Palm Kernel and Coconut Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 62, n.2, p. 292-299, 1985.
- Norris, F. A., Allen, R. R., Formo, M. W., Krishnamurthy, R. G., McDermott, G. N., Sonntag, N. O. V., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, v. 2, 4ª ed., John Wiley & Sons, 1982.
- O'Brien, R. D., *Fats and Oils*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, 1998.
- Ofor, O., Anusiem, A. C. I., Kinetics of Oleate Adsorption at a Nigerian Hematite-water Interface, *Journal of Colloidal and Interface Science*, v. 220, 219-223, 1999.
- Oliveira, C. G, Porto, L. M., Modelo Cinético de Adsorção para o Descoramento de Óleo de Soja. *Anais do III Encontro Brasileiro de Adsorção*, p. 34, 2000.
- Patterson, H.B.W., *Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice*, American Oil Chemists' Society Press, 1992.
- Pradas, E. G. Sanchez, M. V., Viciana, M. S., Campo, A. G., Adsorption of Chlorophyll-a from Acetone Solution on Natural and Activated Bentonite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 61, n. 2, p. 175-178, 1994.

Proctor, A., Toro-Vazquez, J. F., The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 73, n.12, p. 1627-1633, 1996.

Potter, N. N., *Food Science*, 3ª ed., Avi Publishing Company, 1978.

Reuter, W., Herrmann, W., Metabolism, Function and Clinical-significance of HDL-cholesterol, *Deutsche Gesundheitswesen-Zeitschrift Fur Klinische Medizin.*, v. 37, n. 2, p. 49-56, 1982.

Richardson, L. L., Use of Bleaching, Clays, in Processing Edible Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 55. n. 11, p. 777-780, 1978.

Sagredos, A.N., Sinha-Roy, D. and Thomas, A., *Fat Science, Technology*. 90:2, 76 (1988).

Santista Alimentos, Unidade de Gaspar, SC. Informação confidencial, 2001.

Sarier, N., Güler, C., The Mechanism of  $\beta$ -caroteno Adsorption on Activated Montmorillonite, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 66, n. 7, 1989.

Sarikaya, Y., Blanqueo de Aceites Vegetables y Tierras de Blanqueo, *Aceites y Graxas*, p. 69-72, 1994.

Schurgers, L. J., Soute, B.A.M., Elmadfa, I. Vermeer, C., The Beneficial Properties of Corn oil for Vascular Health May be Related to its on the Vessel Wall, *Thrombosis and Haemostasis*, 2307, 1999.

Sonntag, N. O. V., Formo, M. W., Jungermann E., Norris, F. A., *Bailey's industrial oil and fat products*, v.1, 4ª ed., John Wiley & Sons, 1979.

Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda., vol. 1, 1989.



- Takahashi, M. Y., Nazário G., Monografias de Corantes Naturais para Fins Alimentícios, 2ª ed., Instituto Adolfo Lutz, FEA, UNICAMP, 1987.
- Taylor, D.R., Jenkins, D.B., Acid-activated Clays, *Soc. Min. Eng. A.I.M.E. Trans.*, 282, p. 1901-1910, 1987.
- Taylor, D.R., Jenkins, D.B., Ungermann, C. B., Bleaching with Alternative Layered Minerals: A Comparison with Acid-activated Montmorillonite for Bleaching Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 66, n. 3, p. 45-49, 1989.
- Topallar, H., The Adsorption Isotherms of the Bleaching of Sunflower-seed Oil, *Turkish Journal of Chemistry*, v. 22, n. 2, p. 143-148, 1998a.
- Topallar, H., Bleaching Kinetics of Sunflowerseed Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 75, n. 4, p. 531-533, 1998b.
- Toro-Vazquez, J.F., Mendez-Montevalvo, G., Competitive Adsorption Among Sesame Oil Components in a Concentrated Miscella System, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 72, n. 6, 1995.
- Uieara, M., Lipídeos (download-apostila). Disponível em: <http://www.gmc.ufsc.br/gmcweb/exemplar24.html>. Acesso em: 18/11/2000.
- Usuki, R., Suzuki, T., Endo, Y., Kaneda, T., Residual Amounts of Chlorophylls and Pheophytins in Refined Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 61, n. 4, p. 785-788, 1984.
- Usuki, R., Endo, Y., Reasons for the High Proportion of Pheophytin in Edible Plant Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 36, n. 1, p. 21-25, 1987.

Wilson, T. A., Ausman, L. M., Lawton, C. W., Hegsted, D. M., Nicolisi, R. J., Comparative Cholesterol Lowering Properties of Vegetable Oils: Beyond Fatty Acids, *Journal of the American College of Nutrition*, v. 19, n. 5, p. 601-607, 2000.

Zanotta, P. A., *Ensaio Cinéticos de Clarificação do Óleo de Soja*, Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

Zardo, C. *Relatório de Estágio - ADM Exportadora e Importadora S.A.*, Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

# ***ANEXOS***

## ***RESULTADOS DE ANÁLISES DOS ADSORVENTES COMERCIAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO***

### ***Adsorvente Fulmont F 180***

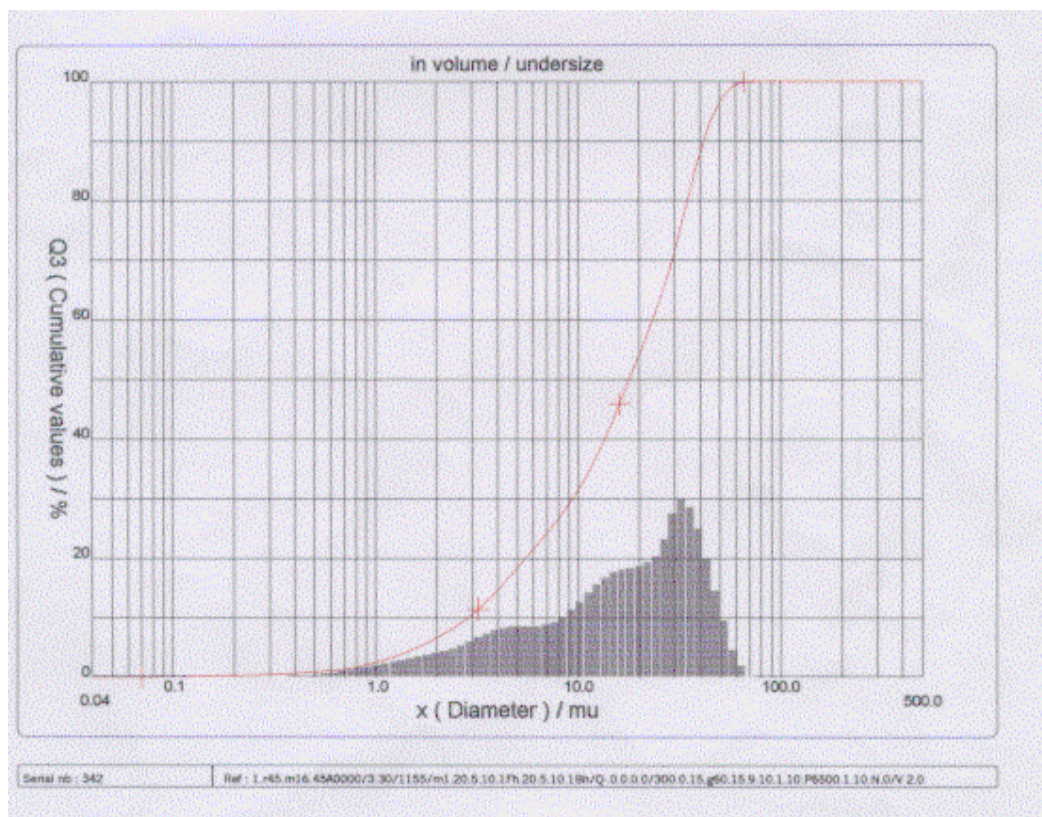


Figura A.1-Distribuição do tamanho de partículas (Adsorvente: Fulmont F180).

- Densidade real dos sólidos: 2,41 g/cm<sup>3</sup>
- Densidade aparente solta: 0,59 g/cm<sup>3</sup>
- Densidade aparente batida: 0,83 g/cm<sup>3</sup>

**Adsorvente Tonsil Actisil 220FF**

- Superfície específica (BET): 250 m<sup>2</sup>/g
- Densidade aparente: 1,67 g/cm<sup>3</sup>
- Porosidade: 53,6%
- Tamanho médio dos poros: 0,042 μm